

Chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation bei Photoreaktionen und ihre quantitative Beschreibung durch die Radikalpaartheorie

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
Jean-Karl Vollenweider
von Zürich

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft



Chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation bei Photoreaktionen und ihre quantitative Beschreibung durch die Radikalpaartheorie

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
Jean-Karl Vollenweider
von Zürich

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen lieben Eltern

und

Regula gewidmet

Herrn Prof. Dr. H. Fischer danke ich herzlich für sein reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Für die gute Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft bedanke ich mich bei meinen Kollegen Dr. J. Hennig, Dr. R. Leuschner und Dipl. Chem. R. Hany.

Frau I. Verhoolen danke ich für die Durchführung gaschromatographischer Produktanalysen. Für die Durchführung der ESR-Experimente bedanke ich mich bei Dipl. Chem. D. Rüegge und Dipl. Chem. I. Beranek.

Allen anderen Kollegen am physikalisch-chemischen Institut danke ich ebenfalls für ihre Hilfsbereitschaft.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	13
2.1 Puls-NMR und CIDNP	13
2.2 Der Radikalpaarmechanismus	18
2.2.1 Allgemeine Beschreibung	18
2.2.2 Das Modell von Pedersen	27
2.2.3 Das Modell von Salikhov	36
2.2.4 Eigene Beiträge	39
2.3 Die Zeitentwicklung der Polarisierung	49
2.3.1 Allgemeines	49
2.3.2 Der Nettoeffekt	56
2.3.3 Simulation von Nettoeffekten	58
2.3.4 Der Multipleteffekt	64
3. Experimentelles und Auswertemethoden	67
3.1 Apparatur und Spektrenaufnahme	67
3.2 Auswertemethoden und Messvorgehen	72
3.3 Bestimmung des Quantenflusses	80
4. Ergebnisse	81
4.1 Di-t-butylketon	81
4.1.1 Photochemie	81
4.1.2 Der Nettoeffekt	89
4.1.3 Der Multipleteffekt	96
4.2 Methyl-t-butylketon	102
4.2.1 Photochemie	102
4.2.2 Der Nettoeffekt	107
4.3 p-Cresyl-p-chlorbenzoat	111
5. Diskussion	123
6. Zusammenfassung	141
7. Literaturverzeichnis	144

1. EINLEITUNG

Lässt man Radikalreaktionen im Messkopf eines NMR-Spektrometers ablaufen, so zeigen die Spektren der Reaktionsprodukte oft verstärkte Absorptions- und Emissionslinien [1-2]. Dieser Effekt der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation (CIDNP) hat sich einerseits als wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen erwiesen, andererseits hat seine Deutung zu zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten Anlass gegeben [3-6]. Dabei erwies sich die zuerst von Closs und Kaptein vorgeschlagene Radikalpaartheorie als sichere Grundlage [7-8].

Sie erklärt, warum durch magnetische Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronenspins und den Kernspins von Radikalpaaren die Kernspinzustände der Produkte bei ihrer elektronenspinselektiven Bildung aus den Radikalpaaren nicht nach der Boltzmannverteilung besetzt werden. Um diese Ungleichgewichtszustände zu charakterisieren, unterscheidet man zwischen Netto- und Multipleteffekt. Betrachtet man ein J-gekoppeltes Multiplet, so ist der Nettoeffekt durch die Summe aller Linienintensitäten gegeben. Ist diese Null und zeigen die Linien im Multiplet paarweise Absorption und Emission mit gleichen Intensitäten, so liegt ein reiner Multipleteffekt vor. Im allgemeinen findet man beide Effekte überlagert.

Zum Nachweis von CIDNP-Spektren müssen Radikale erzeugt werden. Dies geschieht häufig durch photolytische Spaltung organischer Moleküle in Lösung. Je nach Multiplizität der angeregten Vorläufermoleküle bilden sich Singulett(S)- oder Triplett(T)-Radikalpaare. Die Produktbildung erfolgt anschließend in zwei verschiedenen Zeitbereichen. Führen dieselben Paare, die anfänglich gebildet wurden, zu Produkten,

so spricht man von Reaktionen geminater Paare. Diese sind in Lösungsmitteln üblicher Viskositäten nach etwa 10^{-8} Sekunden beendet. Die nachfolgenden Terminationsreaktionen nicht korrelierter Radikale nennt man F-Paar-Reaktionen. Sie verlaufen je nach Anfangsradikalkonzentration im Mikro- bis Millisekunden-Bereich.

Früher wurden CIDNP-Spektren bei kontinuierlicher Bestrahlung mit CW-Spektrometern aufgenommen. Diese Technik erlaubt keine Trennung zwischen den geminaten und den F-Paar-Reaktionen. Zudem werden quantitative Auswertungen durch die Kernspinrelaxation der Produkte stark erschwert. Nach der Einführung von FT-NMR-Spektrometern und gepulsten Lasern sind diese Schwierigkeiten überwunden.

Schäublin et al. [9-11], Closs et al. [12-15] und Hore et al. [16] und später andere Autoren [17-19] haben gezeigt, wie mit folgender einfacher Pulssequenz zeitaufgelöste CIDNP-Spektren erhalten werden.

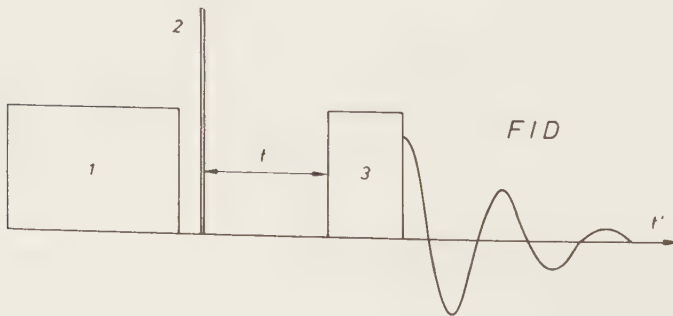


Abb.1: Pulsfolge zur Aufnahme von zeitaufgelösten CIDNP-Spektren.

1: RF-Sättigungspuls, 2: Laserpuls, 3: Nachweispuls.

Mit einem Radiofrequenzsättigungspuls werden die Kernspinzustände der Eduktmoleküle gleich besetzt. Dadurch werden ihre Boltzmann-Signale unterdrückt. Der Laserpuls initiiert die Photoreaktion. Die während der variablen Zeit t gebildete Magnetisierung der Produktmoleküle wird mit dem Radiofrequenznachweispuls nachgewiesen. Variation von t erlaubt, die geminaten von den F-Paarreaktionen zu trennen [16-18]. Die Zeitauflösung dieses Experiments ist durch die Dauer des Nachweispulses gegeben, die bei handelsüblichen Geräten minimal $2\mu\text{s}$ ($\pi/2$ -Puls) beträgt. Kürzere Pulsdauern, mit denen die Bildung der geminaten Polarisationen untersucht werden kann, sind nur mit einem beträchtlichen Aufwand zu erreichen [20, 13-15]. Die zeitliche Entwicklung der F-Paarreaktionen lassen sich hingegen im allgemeinen ohne Schwierigkeiten verfolgen. Hore et al. [16, 21] haben ein theoretisches Modell zur quantitativen Analyse von F-Paarreaktionen für Radikalpaare mit einem gekoppelten Proton entwickelt.

Ziel dieser Arbeit war, Kernspinpolarisationen, die bei der Photolyse einiger organischer Moleküle in Lösung entstehen, mit der beschriebenen Pulstechnik quantitativ zu untersuchen und die Resultate mit Ergebnissen vorgeschlagener Radikalpaarmodelle zu vergleichen. Als chemische Systeme sollten dazu die bereits mit der kontinuierlichen Technik untersuchten Photoreaktionen von Di-*t*-butylketon ($(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$), Methyl-*t*-butylketon ($(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$) und *p*-Cresyl-*p*-chlorbenzoat ($\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$) in Lösung dienen [22, 23]. Die beiden zuerst genannten Systeme sind Vertreter von T-Paarreaktionen. Sie unterscheiden sich durch unterschiedliche Decarbonylierungsraten der bei der Photolyse entstehenden Acylradikale. Daher wird ein unterschiedliches Verhalten der F-Paar-Polarisationen erwartet. Mit *p*-Cresyl-*p*-chlorbenzoat sollte eine S-Paar-Reaktion untersucht werden. Das Reaktionsprodukt Isobutan ($(\text{CH}_3)_3\text{CH}$), das bei der Photolyse von Di-*t*-butylketon entsteht, sollte zudem zum Studium der Multiplet-



polarisation verwendet werden.

Im Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die zur Auswertung und Diskussion der experimentellen Resultate benötigt werden. Sie behandeln die Pulswinkelabhängigkeit von CIDNP-Spektren. Insbesondere wird eine Methode zur Trennung von Netto- und Multipleteffekt beschrieben. Weiter wird das Radikalpaarmodell von Pedersen [24] erläutert und seine Gültigkeit mit andern Ansätzen verglichen, die alle auf den ursprünglichen Vorstellungen von Closs und Kaptein beruhen. Schliesslich werden eigene Modifikationen zum Pedersen-Modell vorgestellt. Kapitel 2 zeigt weiter, wie die Grösse der geminaten, der F-Paar-Nettopolarisation und der Multipletpolarisation aus den mittels der Radikalpaartheorie gewonnenen Beziehungen für die untersuchten Systeme berechnet werden können und wie die Zeitabhängigkeiten der F-Paar-Netto- und Multipletpolarisationen zu beschreiben sind. Hier wird das Modell von Hore et al. für beliebige Protonenzahlen verallgemeinert [16, 21]. Es werden Formeln angegeben, durch deren Anpassung an experimentelle Daten unter Voraussetzung bekannter Reaktionsmechanismen absolute Polarisationen, kinetische Konstanten und Relaxationszeiten von Kernspins in Radikalen bestimmt werden können.

In Kapitel 3 werden die experimentelle Anordnung und Details zur Aufnahme und Auswertung der CIDNP-Spektren beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den drei chemischen Systemen sind in Kapitel 4 dargestellt. Dieses Kapitel enthält auch Resultate mechanistischer Untersuchungen, die zur Abklärung von bisher nicht genügend gesicherter Details der Reaktionsabläufe dienen.

Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse ausführlich im Rahmen des in Kapitel 2 vorgestellten Radikalpaarmodells diskutiert.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert [25, 26].

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Puls - NMR und CIDNP

Die Abhängigkeit der bei CIDNP-Experimenten beobachteten Linienintensitäten von der Stärke und Dauer des Nachweispulses wurde zuerst von Schäublin et al. [9-11] ausführlich behandelt. Sie liefert den Zusammenhang zwischen den Linienintensitäten und den Populationen der Kernspinzustände in den Reaktionsprodukten.

Es werden nur schwach gekoppelte Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme untersucht, d.h. die Kopplungskonstanten in Multiplets sind klein gegen die Differenzen ihrer chemischen Verschiebungen. Dies bedeutet, dass die Eigenbasis des Hamiltonoperators durch Produkte der einzelnen Kernspinfunktionen gegeben ist. Ausserdem ist der Kernspindichteoperator der Produkte vor dem Puls ($t=0$) in der Energiebasis diagonal, wobei die Diagonalelemente die Populationen der Kernspinzustände bedeuten. Besetzt man vor Beginn der CIDNP-Erzeugung die Kernspinzustände der Edukte gleich, so werden die Populationen bis auf Konstanten vollständig durch den CIDNP-Effekt bestimmt. Wenn die Dichtematrix in der Eigenbasis des Hamiltonoperators diagonal ist und die Diagonalelemente durch Nicht-Boltzmann-Populationen der einzelnen Kernspinzustände gegeben sind, spricht man von einem Nichtgleichgewichtszustand erster Art [9].

Solche Nichtgleichgewichtszustände werden im zeitaufgelösten CIDNP-Experiment mit dem Nachweispuls abgefragt. Verwendet man nichtselektive Pulse, bei denen alle Resonanzen des Systems demselben Pulswinkel α unterliegen, so ist die Intensität eines Uebergangs innerhalb eines Multiplets durch [9]

$$A_{(jk)} = \sin \alpha \sum_{(rs)} \left(\sin^2 \frac{\alpha}{2} \right)^{\Delta_{jr}} \left(\cos^2 \frac{\alpha}{2} \right)^{N-1-\Delta_{jr}} L_{(rs)} \quad (1)$$

gegeben.

Die Summe (rs) läuft über alle Uebergänge des Multiplets. Δ_{jr} ist die Anzahl der magnetischen Spinquantenzahlen, welche im Niveau j und r verschieden sind, wobei derjenige Spin, welcher den Uebergang ausführt, ausgenommen ist. $L_{(rs)}$ heisst Standardintensität des Uebergangs (rs) und ist definiert als $\frac{1}{2}(P_r - P_s)$, wobei P_r und P_s die Populationen der Kernspinzustände r und s sind. In der FT-NMR-Spektroskopie schwach gekoppelter Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme ist also die beobachtete Intensität einer Linie eines Multiplets (jk) abhängig von den Populationsdifferenzen aller Uebergänge (rs) desselben Multiplets.

Es empfiehlt sich nun, die Uebergänge systematisch zu ordnen. Die möglichen Kernspinzustände eines Systems werden dazu in Form von Dualzahlen geschrieben, wobei die höchste Stelle der Dualzahlen den Kernspinzustand desjenigen Kerns g darstellt, welcher die Uebergänge (jk) ausführt. Den Kernspinzuständen α und β der einzelnen Kerne werden die Dualzahlen 0 und 1 zugeordnet. In dieser Bezeichnung hat jeder Uebergang des betrachteten Spins g die Form $0n \rightarrow 1n \equiv n$. Als Beispiel diene ein AX_1X_2 System. Ordnet man die Uebergänge nach zunehmendem n, so ergibt sich für die Uebergänge des A-Kerns das Nummerierungs-Schema:

(jk)=n	X_1	X_2
0	0	0
1	0	1
2	1	0
3	1	1

Die Uebergänge $L_{(rs)}$ in Gleichung (1) werden genau gleich nummeriert:

$(rs)=n$	X_1	X_2
0	0	0
1	0	1
2	1	0
3	1	1

Δ_{jr} ergibt sich nun für jede Kombination der Uebergänge $A_{(jk)}$ und $L_{(rs)}$ durch Abzählen der unterschiedlichen Kernspinkonfigurationen in den beiden Schemata. Δ_{jr} lässt sich somit als Matrix darstellen und man erkennt sofort ihre Konstruktion für ein beliebiges Spinsystem.

SCHEMA 1: Die Matrix Δ_{jr}

$(rs) \backslash (jk)$	(rs)								15	System
	0	1	2	3	4	5	6	7		
0	0	1	1	2	1	2	2	3	Verschieben und um 1 erhöhen	AX_1
1	1	0	2	1	2	1	3	2		$AX_1 X_2$
2	1	2	0	1	2	3	1	2		
3	2	1	1	0	3	2	2	1		
4	1	2	2	3	0	1	1	2	Verschieben und um 1 erhöhen	$AX_1 X_2 X_3$
5	2	1	3	2	1	0	2	1		
6	2	3	1	2	1	2	0	1		
7	3	2	2	1	2	1	1	0		
15	↓				↓					
	Verschieben und um 1 erhöhen				Verschieben					

Für den Nettoeffekt eines Multiplets erhält man mit Hilfe der Matrix Δ_{jr} und Gleichung (1)

$$N = \sum_{(jk)} A_{(jk)} = \sin \alpha \sum_{(rs)} L_{(rs)} , \quad (2)$$

d.h. die Standardintensitäten aller Uebergänge eines Multiplets tragen gleichmässig zum Nettoeffekt bei und zeigen eine einfache Pulswinkelabhängigkeit mit einem Maximum für $\alpha = \pi/2$.

Wie das Schema für den AX_1X_2 -Fall zeigt, lassen sich immer einander zugeordnete Linien finden, die durch entgegengesetztes Vorzeichen aller sich nicht ändernden Kernspins charakterisiert sind. Ihre Summe und Differenz kann zur Definition eines Netto- und Multipleteffekts für Einzellinien verwendet werden. Mit $\Delta_{jr} + \Delta_{j\bar{r}} = N-1$ folgt aus (1)

$$N_{(jk)} = (1/2^{N-1}) \sin \alpha \sum_{(rs)} g(\Delta_{jr}) [L_{(rs)} + L_{(\bar{rs})}] \quad (3)$$

mit

$$g(\Delta_{jr}) = (\sin^2 \alpha)^{\Delta_{jr}} \sum_{\mu} \binom{N-1-2\Delta_{jr}}{2\mu} (\cos^2 \alpha)^{\mu} ,$$

wobei die Summe (rs) über die zugeordneten Linienpaare läuft, $2\Delta_{jr} \leq N-1$ sein muss, und die Summe über μ für ein gegebenes Δ_{jr} solange läuft, wie der Binomialkoeffizient definiert ist.

Für den Multipleteffekt der Einzellinien erhält man

$$M_{(jk)} = (1/2^{N-2}) \operatorname{sign}(J) \sin \alpha \cos \alpha \sum_{(rs)} f(\Delta_{jr}) [L_{(rs)} - L_{(\overline{rs})}]$$

mit (4)

$$f(\Delta_{jr}) = (\sin^2 \alpha)^{\Delta_{jr}} \sum_{\mu} \begin{pmatrix} N-1-2\Delta_{jr} \\ 2\mu+1 \end{pmatrix} (\cos^2 \alpha)^{\mu},$$

wobei für die Summe (rs) , Δ_{jr} und μ dieselben Bedingungen wie in Gleichung (3) gelten. Zudem ist in Gleichung (4) das Vorzeichen der Kernkopplungskonstante J mitberücksichtigt, um mit der Konvention eines positiven Multipleteffekts beim E/A-Typ übereinzustimmen.

Für ein Zweispinsystem (AX) gilt $g = f = 1$. Der Nettoeffekt ändert sich in diesem Fall mit $\sin \alpha$, der Multipleteffekt mit $\sin \alpha \cos \alpha$. Dasselbe gilt für ein AX_{N-1} -System. Für kompliziertere Spinsysteme muss die Abhängigkeit vom Pulswinkel für jede Linie im Einzelnen untersucht werden [27].

Aus den Gleichungen (3 und 4) folgen unmittelbar die Relationen

$$N_{(jk)}(\pi - \alpha) = N_{(jk)}(\alpha) \tag{5}$$

$$M_{(jk)}(\pi - \alpha) = -M_{(jk)}(\alpha). \tag{6}$$

Somit können Netto- und Multipleteffekt durch Addition und Subtraktion zweier Spektren, die mit den Pulswinkeln α und $\pi - \alpha$ aufgenommen wurden, getrennt werden. Wie Gleichung (4) zeigt, wird bei $\alpha = \pi/2$ der Multipleteffekt völlig unterdrückt, es bleibt allein der Nettoeffekt.

2.2 Der Radikalpaarmechanismus

2.2.1 Allgemeine Beschreibung

Radikalpaare in Lösung werden für CIDNP-Untersuchungen häufig durch Photolyse organischer Verbindungen erzeugt. Durch UV-Bestrahlung gelangen die Eduktmoleküle in einen angeregten Zustand, aus dem sie in jeweils zwei Radikale zerfallen. Je nach dem elektronischen Zustand der Vorläufermoleküle beim Zerfall bilden sich Singulett(S)- oder Triplett(T)-Paare. Die verfügbare Ueberschussenergie bestimmt bei einem gegebenen Lösungsmittel, wie weit sich dabei die Radikale im Mittel trennen. Durch die Diffusion ändert sich der Abstand zwischen den Radikalen weiter. Mit einer Wahrscheinlichkeit, die von der anfänglichen Entfernung abhängt, treffen sich dieselben Radikale wieder. Radikale der Paare, die sich nicht treffen, diffundieren endgültig auseinander. Während des Diffusionsvorgangs ändern die Radikale weiterhin unter dem Einfluss der Kernspins ihren elektronischen Zustand. Singulettpaare werden zu Triplettpaaren und vice versa. Das Ausmass dieses "Intersystem-Crossing" hängt von der Austauschwechselwirkung zwischen den Radikalen ab. Sind sie weit voneinander entfernt, so geschieht dies mit der grösstmöglichen Rate. Je mehr sich die Radikale eines Paares nähern, desto stärker werden Singulett-Triplett-Uebergänge unterbunden. Befindet sich ein Radikalpaar bei der Begegnung im Singulettzustand, so kann Produktbildung erfolgen. Es reagieren also diejenigen Paare, deren Kernspinzustände die Bildung des Singulettzustands vor der Begegnung bevorzugen. Dies führt dazu, dass in den Produkten bestimmte Kernspinkonfigurationen bevorzugt bevölkert werden. Paare, die sich bei der Begegnung im Triplettzustand befinden, sind gezwungen, sich wieder zu trennen. Anschliessend finden wiederum Singulett-Triplett-Uebergänge statt, und die Radikale können sich ein zweites Mal treffen, allerdings mit einer Wahr-

scheinlichkeit, die von der Wahrscheinlichkeit für die erste Begegnung wohl zu unterscheiden ist. Befindet sich das Paar dabei erneut im Triplettzustand, so läuft die Sequenz von neuem ab und kann sich beliebig oft wiederholen. Die Gesamtheit aller Wiederbegegnungen und die dabei ablaufende Spindynamik bestimmen Ausmass und Grösse der geminaten Reaktion und der Polarisationen. Diejenigen Radikale, die sich nicht wiedertreffen, können untereinander neue Paare bilden, die die beschriebene Sequenz von Wiederbegegnungen ebenfalls durchlaufen. Dadurch entsteht die sogenannte F-Paar-Polarisation. F-Paare unterscheiden sich von geminaten dadurch, dass jede Sequenz im Reaktionsabstand beginnt und dass die Paare mit derselben Wahrscheinlichkeit entweder als Singulett- oder als Triplett-Paare gebildet werden. Abb. 2 zeigt zusammenfassend die möglichen Reaktionen der Radikalpaare, entweder als geminate oder als F-Paare.

Nach dieser einleitenden qualitativen Darstellung des Radikalpaarmechanismus werden die einzelnen Aspekte, die sich bereits in den grundlegenden Arbeiten von Closs und Kaptein [7, 8, 28] finden, im folgenden genauer betrachtet. Der CIDNP-Effekt wird bestimmt durch den elektronischen Zustand der Vorläufermoleküle, den Anfangszustand der Radikalpaare, die Elektronenspinrelaxation in den Radikalen, ihr Diffusionsverhalten, die magnetischen und elektronischen Wechselwirkungen in und zwischen den Radikalen und schliesslich durch ihr Reaktionsverhalten. Die Entstehung der Nichtgleichgewichtsbesetzungen in den Reaktionsprodukten beruht dabei auf den folgenden Grundsätzen:

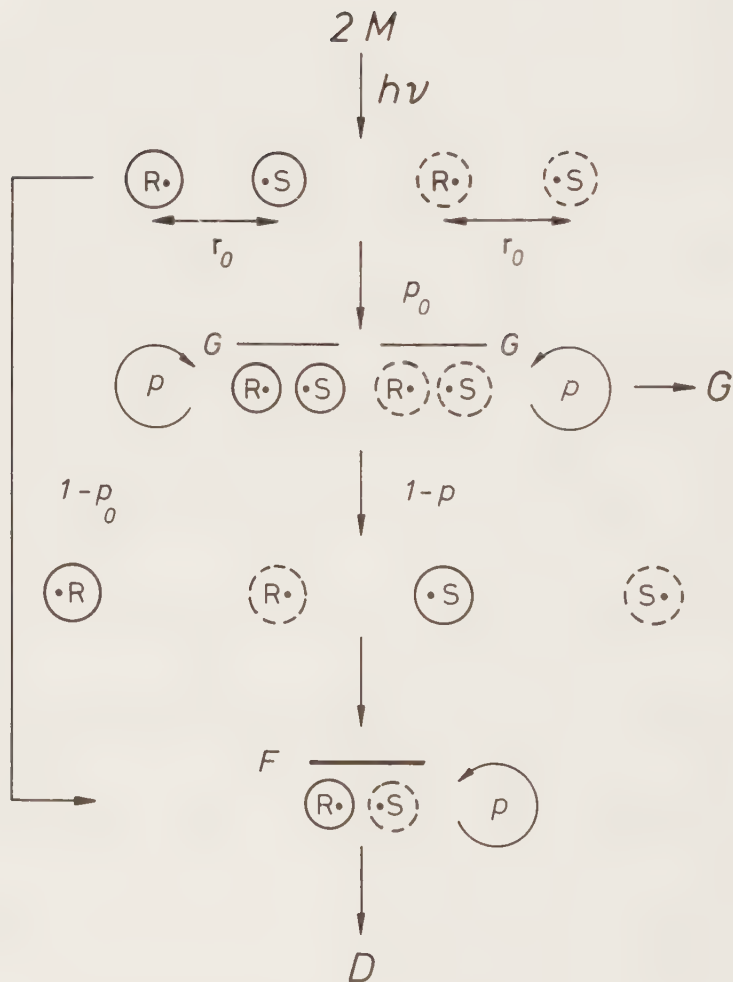


Abb.2: Die Radikalpaardynamik.

r_0 : anfängliche Separation,

p_0 : Wahrscheinlichkeit für erste Begegnung,

p : Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit.

1. Bei der Radikalbildung bleiben Elektronen- und Kernspinzustände des Systems erhalten.
2. Nach der Radikalpaarbildung finden kernspinabhängige Uebergänge zwischen den elektronischen Singulett- und Triplettzuständen statt.
3. Die Produktbildung erfolgt aus Radikalpaaren, die sich zum Zeitpunkt der Reaktion im elektronischen Singulettzustand befinden, da der Triplettzustand aus energetischen Gründen nur in wenigen Ausnahmefällen erreicht werden kann.

Die photochemische Anregung organischer Moleküle in Lösung führt zu Vorläufermolekülen, die sich entweder im Triplett(T_1)- oder im ersten angeregten Singulett(S_1)-Zustand befinden. Aliphatische Ketone gelangen beispielsweise über den S_1 -Zustand durch Intersystem Crossing in den T_1 -Zustand und zerfallen aus diesem. Arylester zerfallen hingegen unmittelbar aus dem S_1 -Zustand [29]. Gemäss dem Prinzip der Spinerhaltung bei chemischen Reaktionen werden bei Singulettreaktionen nur der Singulettzustand (S), bei Triplettreaktionen die drei möglichen Triplettzustände (T_+ , T_0 , T_-) gleichmässig besetzt.

Im folgenden wird die energetische Lage dieser Zustände ermittelt. Kaptein [28] hat gezeigt, dass im Hamiltonoperator des Systems nur die Elektronen-Zeeman- und die Hyperfeinterme sowie der Austauschterm berücksichtigt werden müssen. Zudem werden alle Wechselwirkungen als isotrop angenommen und es wird die Hochfeldapproximation ($g\mu_B B_0 \gg \hbar A$) verwendet. Ueblicherweise wird der Hamiltonoperator in der Form

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{\hbar} \left\{ \left[\frac{1}{2} (g_1 + g_2) \mu_B B_0 + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^{N_j} A_{1j} I_{z1j} + \sum_{k=1}^{N_k} A_{2k} I_{z2k} \right) \right] (S_{1z} + S_{2z}) \right. \\
 & + \left. \left[\frac{1}{2} (g_1 - g_2) \mu_B B_0 + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^{N_j} A_{1j} I_{z1j} - \sum_{k=1}^{N_k} A_{2k} I_{z2k} \right) \right] (S_{1z} - S_{2z}) \right. \\
 & \left. - J(r) \left[\frac{\hbar^2}{2} + 2 S_1 S_2 \right] \right\} \quad (7)
 \end{aligned}$$

geschrieben. g_1 und g_2 bedeuten die g -Faktoren, S_1 und S_2 die Elektronenspinoperatoren der beiden Radikale. I_{1j} und I_{2k} sind die Kernspinoperatoren der N_j Kerne des Radikals 1 bzw. der N_k Kerne des Radikals 2. A_{1j} und A_{2k} (rad/s) bezeichnen die Hyperfeinkopplungskonstanten in den beiden Radikalen, und $J(r)$ (rad/s) beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen den Radikalen für einen gegebenen Abstand r . Schliesslich bedeuten μ_B das Bohr'sche Magneton und B_0 das äussere Feld. Die nach dem Gesamtspinoperator $S = S_1 + S_2$ klassifizierten Funktionen

$$\begin{aligned}
 |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle |\beta_2\rangle - |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle) \prod_{j=1}^{N_j} |\phi_{1j}\rangle \prod_{k=1}^{N_k} |\phi_{2k}\rangle \\
 |T_+\rangle &= |\alpha_1\rangle |\alpha_2\rangle \prod_{j=1}^{N_j} |\phi_{1j}\rangle \prod_{k=1}^{N_k} |\phi_{2k}\rangle \\
 |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_1\rangle |\beta_2\rangle + |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle) \prod_{j=1}^{N_j} |\phi_{1j}\rangle \prod_{k=1}^{N_k} |\phi_{2k}\rangle \\
 |T_-\rangle &= |\beta_1\rangle |\beta_2\rangle \prod_{j=1}^{N_j} |\phi_{1j}\rangle \prod_{k=1}^{N_k} |\phi_{2k}\rangle
 \end{aligned} \quad (8)$$

werden als Basis verwendet, wobei $|\alpha_i\rangle$, $|\beta_i\rangle$ Elektronen-
 $|\phi_{ij}\rangle$ Kernspinfunktionen bezeichnen.

Setzt man die g-Faktoren der beiden Radikale einander gleich
 $(g=g_1=g_2)$ und alle Hyperfeinkopplungskonstanten Null, so er-
 hält man mit der typischen r-Abhängigkeit von J das Energie-
 diagramm von Abb.3.

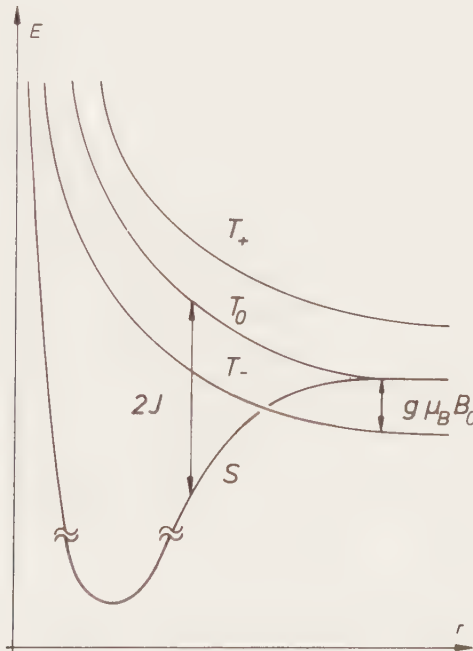


Abb.3: Energiezustände eines Radikalpaares in Abhängigkeit
 vom Abstand r für $g_1=g_2$, $A_{ij}=0$ und Vernachlässigung
 der Kernspineemanaufspaltung.

Es zeigt, dass S- und T_0 -Zustände für kleine Radikalpaarabstände durch die Austauschwechselwirkung aufgespalten sind, für grosse Abstände aber entarten. Die Entartung der Triplettzustände wird durch das äussere Magnetfeld aufgehoben. Sind die g-Faktoren der beiden Radikale verschieden und die Hyperfeinkopplungskonstanten ungleich null, so sind S und T_0 nicht mehr Eigenzustände des Hamiltonoperators. Folglich werden für grosse Radikalabstände, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, die beiden Zustände mit der kernspinabhängigen Rate

$$Q = \frac{1}{2} [(g_1 - g_2) \mu_B \hbar^{-1} B_0 + \sum_{j=1}^{N_j} A_{1j} m_{1j} - \sum_{k=1}^{N_k} A_{2k} m_{2k}] \quad (9)$$

gemischt. Für kleine Abstände wird das "Intersystem Crossing" durch die Austauschwechselwirkung unterdrückt ($J(r) > Q$). Durch das äussere Magnetfeld wird zudem die Mischung des T_+ -Zustandes mit den S- und T_0 -Zuständen unterbunden. Uebergänge zwischen T_- und S sind nur in einem kleinen Intervall, s. Abb. 3, möglich. Bei freier Diffusion der Radikale ist die Verweilzeit in diesem für eine merkliche Mischung aber zu gering. Somit ist die Zeitentwicklung des Systems unabhängig von den T_+ -Zuständen, und für eine effektive Mischung der S- T_0 -Zustände ist eine Trennung der Radikale bis auf Abstände notwendig, wo die Austauschwechselwirkung kleiner oder etwa gleich der Intersystem Crossing Rate wird ($J \leq Q$). Ist die Elektronenspinrelaxationszeit T_2 eines oder beider Radikale vergleichbar mit Q , so muss beachtet werden, dass auch dieser Prozess zur S- T_0 -Mischung führt.

Die Aenderung des Abstandes zwischen den Radikalen erfolgt durch Stösse mit den Lösungsmittelmolekülen. Der Diffusionsvorgang startet von einer anfänglichen Separation r_0 . Eine

grobe Abschätzung liefert die von Noyes für zweiatomige homonukleare Moleküle abgeleitete Beziehung [30]

$$r_o = d + \frac{[m(h\nu - \epsilon)]^{1/2}}{3\pi\eta d/2} \quad (10)$$

$h\nu$ bedeutet die Anregungsenergie, ϵ die Dissoziationsenergie, η die Viskosität des Lösungsmittels und d die Summe der Radikalradien. Die Masse m eines Molekülfragmentes wird dem arithmetischen Mittel der beiden Radikalmassen gleichgesetzt.

Im Irrflugmodell von Chandrasekhar [31] wird angenommen, dass die Teilchen Sprünge mit konstanter Länge λ_D im Zeitintervall τ in jeweils beliebige Richtungen ausführen können. Noyes [32, 33] hat dieses Modell verwendet, um die einmalige Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit p und die dazugehörige zeitliche Verteilungsfunktion zu bestimmen. Zusammen mit der Zeitentwicklung des Spinsystems lässt sich damit die Grösse der Kernspinpolarisation in den Produkten für eine Begegnung berechnen, wenn man berücksichtigt, dass die Produktbildung nur aus dem Singulettzustand mit einer Wahrscheinlichkeit λ erfolgen kann. Die gesamte Polarisation erhält man aber erst, wenn über alle Wiederbegegnungen summiert wird.

Für hinreichend kleine Schrittlängen spricht man von kontinuierlicher Diffusion. Es gilt die Diffusionsgleichung. Radikalpaar- und Spindynamik werden dann simultan durch die stochastische Liouvillegleichung beschrieben, die von verschiedenen Autoren zur quantitativen Deutung des CIDNP-Effekts verwandt wurde [6, 34-40].

$$\frac{d\rho(\underline{r},t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H(\underline{r}),\rho(\underline{r},t)] + D\nabla^2\rho(\underline{r},t) \quad (11)$$

$\rho(\underline{r},t)$ ist der Dichteoperator des Systems, $H(\underline{r})$ ist durch Gleichung (7) gegeben und D ist die Summe der Diffusionskoeffizienten der Radikale 1 und 2. Analytische Lösungen, die sich in den Randbedingungen und in der Behandlung der Radikalreaktion unterscheiden, sind von Salikhov et al.[6] und Fleming et al.[34] gefunden worden. Freed und Pedersen [35-40] haben umfangreiche numerische Rechnungen zur Lösung von Gleichung (11) durchgeführt.

In den nächsten Abschnitten wird auf Einzelheiten und Resultate theoretischer Untersuchungen eingegangen. Quantitative Aussagen über den CIDNP-Effekt lassen sich auf zwei Wegen erhalten: Entweder bestimmt man die Spindynamik unabhängig von der räumlichen Bewegung der Radikalpaare, berechnet daraus durch Mittelung die Grösse der Polarisierung für eine Begegnung und summiert über alle Wiederbegegnungen, oder man sucht Lösungen durch Integration der stochastischen Liouville-Gleichung, wobei beachtet werden muss, dass diese in der angegebenen Form nur im Grenzfall kontinuierlicher Diffusion gilt. In dieser Arbeit wird im besonderen die erste Methode zur quantitativen Bestimmung der Polarisierung ausgeführt und erweitert.

2.2.2 Das Modell von Pedersen

Nach Pedersen [24] wird in einem ersten Schritt die Liouvillegleichung (11) ohne den Diffusionsterm zur Bestimmung der Spindynamik gelöst, wobei der in Gleichung (7) definierte isotrope Hochfeld-Hamiltonoperator verwendet wird. Da, wie im letzten Abschnitt gezeigt, die $T_{\pm}$ -Zustände für die Zeitentwicklung des Systems keine Rolle spielen, reduziert sich die Basis (8) auf die $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ Funktionen. Damit erhält man eine 2×2 Dichtematrix ρ .

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{SS} & \rho_{ST_0} \\ \rho_{T_0S} & \rho_{T_0T_0} \end{pmatrix}$$

Berechnet man die Matrixelemente des Hamiltonoperators und transformiert mit Hilfe der Spurbeziehung $\text{Sp}(\rho)=1$ in die Vektordarstellung, so erhält man

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{ST_0} - \rho_{T_0S} \\ \rho_{ST_0} + \rho_{T_0S} \\ \rho_{SS} - \rho_{T_0T_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2iJ & 2iQ \\ -2iJ & 0 & 0 \\ 2iQ & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{ST_0} - \rho_{T_0S} \\ \rho_{ST_0} + \rho_{T_0S} \\ \rho_{SS} - \rho_{T_0T_0} \end{pmatrix},$$

wobei Q durch Gleichung (9) gegeben ist und J die Austauschwechselwirkung für einen gegebenen Radikalabstand r bedeutet. Durch Diagonalisieren erhält man elementar lösbare, entkoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung. Die Lösung zur Zeit t bei Anfangswerten ρ_{ik}^0 lautet:

$$\begin{pmatrix} \rho_{ST_O} - \rho_{T_O S} \\ \rho_{ST_O} + \rho_{T_O S} \\ \rho_{SS} - \rho_{T_O T_O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c(t) & -i\frac{J}{\omega}s(t) & i\frac{Q}{\omega}s(t) \\ -i\frac{J}{\omega}s(t) & \frac{Q^2}{\omega^2} + \frac{J^2}{\omega^2}c(t) & \frac{QJ}{\omega^2}[1-c(t)] \\ i\frac{Q}{\omega}s(t) & \frac{QJ}{\omega^2}[1-c(t)] & \frac{J^2}{\omega^2} + \frac{Q^2}{\omega^2}c(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{ST_O}^0 - \rho_{T_O S}^0 \\ \rho_{ST_O}^0 + \rho_{T_O S}^0 \\ \rho_{SS}^0 - \rho_{T_O T_O}^0 \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } \omega = (Q^2 + J^2)^{1/2}, \quad (12)$$

wobei $s(t)$ und $c(t)$ durch

$$s(t) = \sin(2\omega t)$$

$$c(t) = \cos(2\omega t)$$

gegeben sind.

Die Grösse von J hängt vom Radikalabstand r ab (Fig.3). Befinden sich die Radikale innerhalb der Austauschregion, in der J gross gegen Q ist, so gilt:

$$\begin{pmatrix} \rho_{ST_O} - \rho_{T_O S} \\ \rho_{ST_O} + \rho_{T_O S} \\ \rho_{SS} - \rho_{T_O T_O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(2|J|t) & -i(J/|J|)\sin(2|J|t) & 0 \\ -i(J/|J|)\sin(2|J|t) & \cos(2|J|t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{ST_O}^0 - \rho_{T_O S}^0 \\ \rho_{ST_O}^0 + \rho_{T_O S}^0 \\ \rho_{SS}^0 - \rho_{T_O T_O}^0 \end{pmatrix}$$

In diesem Fall sind die Diagonalelemente der Dichtematrix unabhängig von der Zeit t . Gilt für die Verweilzeit τ_J der Radikale in der Austauschregion $2|J|\tau_J \ll 1$, so wird die Matrix in obiger Gleichung durch die Einheitsmatrix approximiert, und damit sind auch die Aussendiagonalelemente von ρ zeitlich konstant. Für grosse und statistisch verteilte Verweilzeiten $2|J|\tau_J \gg 1$ hingegen werden die Aussendiagonalelemente von ρ gemittelt.

Befinden sich die Radikale ausserhalb der Austauschregion ($J \approx 0$), so zeigt Gleichung (12) unmittelbar, dass die Summe der Aussendiagonalelemente $\rho_{ST_O} + \rho_{T_O S}$ unabhängig von der Zeit t wird und von den andern Termen entkoppelt. Umformung ergibt für diesen Fall:

$$\bar{\rho}' = \begin{bmatrix} 2l m \rho_{ST_O} \\ \rho_{T_O T_O} \\ \rho_{SS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c(t) & -vs(t) & vs(t) \\ \frac{1}{2}vs(t) & \frac{1}{2}[1+c(t)] & \frac{1}{2}[1-c(t)] \\ -\frac{1}{2}vs(t) & \frac{1}{2}[1-c(t)] & \frac{1}{2}[1+c(t)] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2l m \rho_{ST_O}^0 \\ \rho_{T_O T_O}^0 \\ \rho_{SS}^0 \end{bmatrix} = M(t) \bar{\rho}_0, \quad (13)$$

wobei $v = Q/|Q|$ ist.

Pedersen benutzt nun die folgenden Modellvorstellungen, um Spindynamik, räumliche Bewegung und Reaktionsverhalten zu verbinden. Er setzt voraus, dass die Radikalpaare in der Austauschregion gebildet werden, sich mit der Wahrscheinlichkeit eins treffen, dass Singulettpaare dabei mit der Reaktionswahrscheinlichkeit λ reagieren und sich die verbleibenden Paare danach bis zu einem Abstand r_J , der die Grösse der Austauschregion charakterisieren soll ($J \approx 0$), trennen. Diese Prozesse sollen in so kurzer Zeit ablaufen, dass sich die Dichtematrix zeitlich nicht entwickeln kann. Der Anteil der bis zur Trennung reagierenden Singulettpaare wird mit dem Ansatz

$$F_1 = (0, 0, 1) \lambda \bar{\rho}_0$$

berechnet. Die Matrix λ

$$\lambda = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix}$$

und der Projektor $(0,0,1)$ sind so gewählt, dass nur das Matrixelement ρ_{SS} von der Reaktion betroffen wird. Nach Trennung auf den Abstand r_J wird mit der modifizierten Dichtematrix ρ'_1

$$\bar{\rho}'_1 = (1 - \lambda) \bar{\rho}_0$$

weitergerechnet.

Nun beginnt im Modell von Pedersen die freie Diffusion der Radikalpaare, die mit der Wahrscheinlichkeit p zur Wiederbegegnung im Reaktionsabstand d führt. Pedersen benutzt die von Deutch [41] für kontinuierliche Diffusion hergeleitete Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine erste Begegnung im Zeitintervall t und $t+dt$

$$f(t, d | r_J) dt = \frac{d(r_J - d)}{r_J (4\pi D t^3)^{1/2}} e^{-\frac{(r_J - d)^2}{4Dt}} dt, \quad (14)$$

um eine über alle Zeiten gemittelte Matrix $\bar{M}$ zu erhalten, die die Evolution der Dichtematrix bis zur ersten Wiederbegegnung beschreibt. Für $\bar{M}$ folgt aus (13)

$$\bar{M} = p \begin{pmatrix} c & -vs & vs \\ \frac{1}{2}vs & \frac{1}{2}[1+c] & \frac{1}{2}[1-c] \\ -\frac{1}{2}vs & \frac{1}{2}[1-c] & \frac{1}{2}[1+c] \end{pmatrix}, \quad (15a)$$

wobei

$$c = \frac{1}{p} \int_0^{\infty} \cos(2|Q|t) f(t, d|r_J) dt = \cos(z) e^{-z} \quad (15b)$$

$$s = \frac{1}{p} \int_0^{\infty} \sin(2|Q|t) f(t, d|r_J) dt = \sin(z) e^{-z} \quad (15c)$$

$$p = \int_0^{\infty} f(t, d|r_J) dt = \frac{d}{r_J} \quad (15d)$$

mit

$$z = \frac{1-p}{p} \delta \quad (15e)$$

$$\delta = \left(\frac{|Q|d^2}{D} \right)^{1/2} \quad (15f)$$

sind.

Bei der ersten Wiederbegegnung ist dann

$$\bar{\rho}_1 = \bar{M} \bar{\rho}_1' = \bar{M} (1-\lambda) \bar{\rho}_0,$$

woraus der Anteil der reagierenden Singulettpaare

$$F_2 = (1-\lambda) \bar{\rho}_1 = (1-\lambda) \bar{M} (1-\lambda) \bar{\rho}_0$$

folgt.

Die verbleibenden Radikalpaare trennen sich erneut bis auf den Abstand r_J , worauf wieder freie Diffusion erfolgt.

Summation über alle Wiederbegegnungen liefert den gesamten Anteil der geminat reagierenden Radikalpaare $F = F_1 + F_2 + \dots$:

$$F = (0, 0, 1) \lambda [1 - \bar{M} (1-\lambda)]^{-1} \bar{\rho}(0) \quad (16)$$

Führt man die Matrixinversion in Gleichung (16) aus, so findet man die folgenden fundamentalen Grössen für die geminaten Polarisationen. Für Paare, die sich bei der Bildung im T_O -Zustand befinden, erhält man

$$F(T_O) = \frac{\Lambda F^*}{1 + (1 - \Lambda) F^*} \quad (17)$$

Für S-Paare gilt

$$F(S) = \frac{\Lambda}{1 + (1 - \Lambda) F^*} \quad (18)$$

Λ ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung geminater Produkte aus S-Paaren bei Abwesenheit der S- T_O -Mischung und durch (19) gegeben:

$$\Lambda = F(S, Q=0) = \frac{\lambda}{1 - p + p\lambda} \quad (19)$$

F^* ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung geminater Produkte aus T_O -Paaren unter der Bedingung, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit λ bei einer Begegnung Eins ist.

$$F^* = \frac{p[1 - c + p(c^2 + s^2 - c)]}{2 - p(1 + 3c) + p^2(c^2 + s^2 + c)} \quad (20)$$

Ist $z \ll 1$, was für niederviskose Lösungsmittel zutrifft, so erhält man durch Entwickeln von c und s unter Beibehaltung nur linearer Terme in z , einen von p unabhängigen Ausdruck für F^* :

$$F^* = \frac{1}{2} \delta \quad (21)$$

Gleichung (18) zeigt nun die merkwürdige Eigenschaft, dass S-Paare, die mit der Reaktionswahrscheinlichkeit Eins reagieren, keine Polarisation liefern. Dies rührt daher, dass

Pedersen annimmt, dass die Radikale in der Austauschregion gebildet werden und bei der ersten Begegnung mit der Wahrscheinlichkeit eins reagieren, was im allgemeinen sicher nicht zutrifft.

Reagieren die Radikale ausser mit sich selbst noch mit einem Fänger, so kann dies in Gleichung (11) durch den zusätzlichen Term $-k\rho(\underline{r},t)$ berücksichtigt werden, wobei k die Pseudo-1.Ordnungskonstante bedeutet. Für Λ und F^* findet Pedersen in diesem Fall die Ausdrücke

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1-(1-\lambda)p\hat{c}_0} \quad (22)$$

und

$$F^* = \frac{p(\hat{c}_0 - \hat{c}) + p^2[(\hat{c}_0 - \hat{c})\hat{c}_0 - (\hat{c}_0^2 - \hat{c}^2 - \hat{s}^2)]}{2(1-p\hat{c}_0)^2 + 3p(\hat{c}_0 - \hat{c}) - p^2[(\hat{c}_0 - \hat{c})\hat{c}_0 + (\hat{c}_0^2 - \hat{c}^2 - \hat{s}^2)]} \quad (23a)$$

mit

$$\hat{c} = \frac{1}{p} \int_0^\infty f(t, d | r_J) e^{-kt} \cos(2|Q|t) dt = e^{-z_+} \cos z_- \quad (23b)$$

$$\hat{s} = \frac{1}{p} \int_0^\infty f(t, d | r_J) e^{-kt} \sin(2|Q|t) dt = e^{-z_+} \sin z_- \quad (23c)$$

$$\hat{c}_0 = \frac{1}{p} \int_0^\infty f(t, d | r_J) e^{-kt} dt = e^{-\frac{1-p}{p}(kd^2/D)^{1/2}} \quad (23d)$$

und

$$z_\pm = [(1-p)/p] (d^2/2D)^{1/2} [(k^2 + 4Q^2)^{1/2} \pm k]^{1/2} \quad (23e)$$

Pedersen schlägt vor, dass zur Berücksichtigung der Elektronenspinrelaxation k näherungsweise durch $1/T_2$ ersetzt werden kann, wobei T_2 die transversale Elektronenspinrelaxationszeit bedeutet.

Dies ist deshalb eine Näherung, weil dadurch nicht nur die Polarisation, sondern auch die Rückreaktion - in Gleichung (22) steht im Nenner $\hat{c}_O$ - vermindert wird.

Der Einfluss der Austauschwechselwirkung steckt im Modell von Pedersen in der charakteristischen Länge r_J und damit in der Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit p , s. Gleichung (15d). Pedersen verknüpft r_J mit der Grösse der Austauschwechselwirkung J_O im Reaktionsabstand d auf folgende Weise: Freed und Pedersen [38] haben den Einfluss der Austauschwechselwirkung J durch numerische Integration der stochastischen Liouvillegleichung (11) untersucht, wobei sie die Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung durch den einfachen exponentiellen Ansatz

$$J = J_O e^{-q(r-d)}, \quad r \geq d, \quad J_O > 0 \quad (24a)$$

berücksichtigt haben. Die Abklingkonstante q haben sie durch einen charakteristischen Abstand r_{ex} ausgedrückt, der durch

$$r_{ex} = \frac{5 \ln(10)}{q} \quad (24b)$$

definiert ist.

Die Grösse der Austauschregion wird nun bei Pedersen durch die Länge r^* festgelegt, die aus

$$|J(r^*)| = |Q| \quad (25)$$

folgt.

Die früher eingeführte Grösse r_J darf wegen der Asymmetrie des Modells jedoch nicht direkt gleich r^* gesetzt werden, weil die S-T_O-Mischung bei der Rückdiffusion von r_J nach d stattfindet, nicht aber bei der Separation von d nach r_J .

Diesen Fehler korrigiert Pedersen, indem er die Modell-Austauschregion doppelt so gross wie die physikalische Austauschregion wählt.

$$r_J - d = 2(r^* - d) \quad (26)$$

Mit (15d, 24a und b, 25 und 26) ergibt sich für die Reaktionswahrscheinlichkeit p .

$$p = \frac{5 \ln(10)}{2 \ln\left(\frac{J_0}{|Q|}\right) \frac{r_{ex}}{d} + 5 \ln(10)} \quad (27)$$

Mit diesem Ausdruck für p und Formel (20) erhält Pedersen wegen der Austauschwechselwirkung kleinere Werte für F^* als mit (20) und $p = 0.95$, in befriedigender Uebereinstimmung mit numerischen Resultaten.

Die Gleichungen (20) und (27) zeigen, dass die Austauschwechselwirkung die Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit p unmittelbar und F^* nur mittelbar verringert. Damit beeinflusst die Austauschwechselwirkung vor allem die räumliche Bewegung der Radikalpaare und nicht, wie man erwarten würde, hauptsächlich die Spindynamik. Gleichung (27) ist denn auch eine Folge der Asymmetrie des Pedersen-Modells, die physikalisch sehr künstlich erscheint.

Im Abschnitt 2.2.4 wird eine andere Möglichkeit zur Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung vorgestellt, die vornehmlich die Spindynamik beeinflusst.

2.2.3 Das Modell von Salikhov

Salikhov et al. [6] haben die stochastische Liouvillegleichung (11) unter den folgenden Randbedingungen gelöst: Die anfängliche Verteilung der Radikalpaare wird durch eine bei r_0 zentrierte Deltafunktion beschrieben. Für S-Paare gilt

$$\rho_{SS}(r,0) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0)$$

mit

$$\rho_{T_0 T_0}(r,0) = \rho_{S T_0}(r,0) = \rho_{T_0 S}(r,0) = 0$$

für T_0 -Paare

$$\rho_{T_0 T_0}(r,0) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r-r_0)$$

mit

$$\rho_{SS}(r,0) = \rho_{S T_0}(r,0) = \rho_{T_0 S}(r,0) = 0 .$$

Die Reaktion der S-Paare erfolgt mit der Reaktionskonstante K in einer Schicht zwischen den Kugelflächen mit den Radien d und $d+a$.

$$D\nabla\rho_{SS}(r,t) \Big|_{r=d} = Ka \rho_{SS}(r=d)$$

Da Triplettpaare nicht zur Reaktion führen, gilt

$$D\nabla\rho_{T_0 T_0}(r,t) \Big|_{r=d} = 0 .$$

Salikhov nimmt an, dass für die Verweilzeit τ_J der Radikale bei einer Begegnung die Bedingung $2|J|\tau_J \gg 1$ gilt, was, wie im

vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, zur vollständigen Wegmittelung der Aussendiagonalelemente von ρ führt.

Daher wird die Randbedingung

$$\rho_{ST_O} \Big|_{r=d} = \rho_{T_O S} \Big|_{r=d} = 0 \quad (28)$$

ausgenommen. Schliesslich wird benutzt, dass

$$\rho(r, t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

geht. Damit kann die stochastische Liouvillegleichung exakt gelöst werden. Salikhov findet die folgenden Relationen für die geminaten Polarisationen

$$F(T_O) = \frac{d}{r_O} \frac{\Lambda}{2+\delta(1-\Lambda)+\delta} [1+\delta-c_O] \quad (29)$$

und

$$F(S) = \frac{d}{r_O} \frac{\Lambda}{2+\delta(1-\Lambda)+\delta} [1+\delta+c_O], \quad (30)$$

wobei c_O und Λ durch die Gleichungen

$$c_O = \cos \left[\left(\frac{r_O}{d} - 1 \right) \delta \right] e^{-\left(\frac{r_O}{d} - 1 \right) \delta}$$

und

$$\Lambda = \frac{Kad/D}{1+Kad/D}$$

gegeben sind. δ ist in Gleichung (15f) definiert.

Gleichung (30) zeigt, dass im Gegensatz zum Modell von Pedersen, auch für sehr grosse Reaktionsraten ($K \rightarrow \infty$, $\Lambda \rightarrow 1$) Polarisierung bei S-Paarreaktionen entstehen kann. Weiter ist zu Salikhov zu bemerken, dass der Einfluss der Austauschwechselwirkung wegen der Randbedingung (28) nur zum Teil berücksichtigt wird. Sie betrifft die Aussen-diagonalelemente, nicht aber die Diagonalelemente.

Salikhov et al. [6] haben die Grössen $F(T_0)$ und $F(S)$ auch mit Hilfe der Summationsmethode unter Vernachlässigung der Aussendiagonalelemente von ρ in Gleichung (13) berechnet. Zudem haben sie die Folge des Pedersen-Modells, dass bei der ersten Begegnung keine Polarisierung gebildet wird, behoben. Im nächsten Abschnitt wird darauf noch ausführlicher eingegangen, und dort werden auch die Resultate von Salikhov angegeben.

2.2.4 Eigene Beiträge

Das Modell von Pedersen setzt voraus, dass die Radikale in der Austauschregion gebildet werden und dass sich alle Paare ein erstes Mal treffen. In Abwandlung der früheren Modelle soll nun vorerst jeglicher Einfluss der Austauschwechselwirkung vernachlässigt werden. Die erste Begegnung der Radikalpaare soll mit einer beliebigen Wahrscheinlichkeit p_0 erfolgen. Weiter wird vorausgesetzt, dass sich anfänglich alle Radikalpaare im Abstand r_0 befinden. Somit kann auf dem Weg von r_0 bis zum Reaktionsabstand d S-T₀-Mischung ungehindert stattfinden. Beschreibt $\bar{M}_0$ die Entwicklung der Dichtematrix $\bar{\rho}_0$ für die erste Begegnung, so wird Gleichung (16), die den Anteil der geminat reagierenden Radikalpaare ausdrückt, zu

$$F = (0, 0, 1) \Lambda [I - \bar{M}(I - \Lambda)]^{-1} \bar{M}_0 \bar{\rho}_0. \quad (31)$$

$\bar{M}_0$ hat dieselbe Form wie $\bar{M}$ (s. 15a), nur muss p durch p_0 , c durch c_0 und s durch s_0 ersetzt werden. Durch Umformen erhält man die geminaten Polarisationen

$$F(T_0) = \frac{p_0 \Lambda}{1 + (1 - \Lambda) F^*} (F^* + F_0^*) \quad (32)$$

und

$$F(S) = \frac{p_0 \Lambda}{1 + (1 - \Lambda) F^*} (1 - F_0^*), \quad (33)$$

wobei Λ und F^* wie bei Pedersen durch (19) und (20) und F_0^* durch

$$F_0^* = \frac{(1-p) [ps_0s + (1-c_0)(1-pc)]}{2-p(1+3c) + p^2(c^2 + s^2 + c)} \quad (34)$$

gegeben sind.

Vergleicht man die Relationen (32) und (33) mit den analogen Ausdrücken in der Pedersen-Theorie (17) und (18), so erkennt man, dass sie für $p_0=1$ und $F_0^*=0$ identisch werden. F_0^* beschreibt den Beitrag der ersten Begegnung und F^* denjenigen aller Wiederbegegnungen. Bei Pedersen ist $\bar{M}_0$ gleich der Einheitsmatrix. Somit werden $c_0=1$, $s_0=0$ und $F_0^*=0$.

Für spinlose Teilchen ist auch M gleich der Einheitsmatrix, woraus $c=1$, $s=0$ und $F^*=0$ folgt. In diesem Fall ergibt sich aus Gleichung (33) für den Anteil der geminat reagierenden Paare

$$F(S,Q=0) = p_0 \Lambda = p_0 \frac{\lambda}{1-p+p\lambda} . \quad (35)$$

Dieses Ergebnis kann auch leicht mit den folgenden Ueberlegungen hergeleitet werden. Die Radikale eines Paares treffen sich das erste Mal mit der Wahrscheinlichkeit p_0 . Mit der Wahrscheinlichkeit $1-p_0$ begegnen sie sich nie. Somit reagiert beim ersten Zusammentreffen der Anteil $p_0 \lambda$. Für die zweite Begegnung steht der Anteil $(1-\lambda)p_0$ zur Verfügung. Die Radikale finden mit der Wahrscheinlichkeit p zusammen, und es reagiert der Anteil $(1-\lambda)p_0 p \lambda$. Berücksichtigt man alle Wiederbegegnungen, so erhält man eine geometrische Reihe, die aufsummiert Gleichung (35) ergibt.

$$\begin{aligned} F(S,Q=0) &= p_0 \lambda + (1-\lambda)p_0 p \lambda + (1-\lambda)p_0 (1-\lambda) p p \lambda + \dots \\ &= p_0 \frac{\lambda}{1-p+p\lambda} \end{aligned}$$

Reagieren Radikalpaare, die sich anfänglich im Singulettzustand befinden mit der Wahrscheinlichkeit $\lambda=1$, so folgt aus den Gleichungen (19) und (33), dass der Anteil der geminat

reagierenden Paare durch F_O^* bestimmt wird. Dies bedeutet, dass Singulett-Paare, im Gegensatz zu dem Ergebnis von Pedersen, jedoch in Uebereinstimmung mit Salikhov auch für $\lambda=1$ Polarisation erzeugen können. Damit ist ein wesentlicher Nachteil des Pedersen-Modells beseitigt. Zur Berechnung von c_O , s_O und p_O kann die Verteilungsfunktion (14) von Deutch verwendet werden. Somit gelten die Gleichungen (15b-f), wobei p durch p_O und r_J durch r_O zu ersetzen ist. Um die Asymmetrie im Pedersen-Modell zu beseitigen, muss nach einer Verteilungsfunktion $f(t,d|d)$ gesucht werden, die die Wiederbegegnung vom Reaktionsabstand d bis zu diesem zurück beschreibt. Noyes [32,33] hat unter der Annahme, dass die Bewegung der Radikale durch Sprünge der Länge λ_D erfolgt, diese gesuchte Verteilung hergeleitet:

$$f(t,d|d) = m t^{-3/2} e^{-\frac{\pi m^2}{p^2 t}} \quad (36a)$$

mit

$$m = \left(\frac{27}{8\pi}\right)^{1/2} (1-p)^2 \frac{d^2}{\lambda_D^2} \tau^{1/2} \quad (36b)$$

Die mittlere Sprungzeit τ ist mit der Sprunglänge λ_D über die Gleichung

$$\lambda_D = (6D\tau)^{1/2} \quad (36c)$$

verknüpft.

Die Verteilungsfunktion (36a), die bereits von Kaptein [28] benutzt wurde, zeigt dieselbe Zeitabhängigkeit wie diejenige von Deutch (14), c und s sind damit von der Form (15b,c), wobei z jedoch jetzt durch

$$z = \frac{3}{2} \frac{(1-p)^2}{p} \frac{d}{\lambda_D} \quad (37)$$

gegeben ist.

Noyes hat die Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit p als Funktion des Quotienten d/λ_D berechnet. In Abb.4 ist das Ergebnis als durchgezogene Kurve graphisch dargestellt. Man erkennt, dass im Grenzfall der kontinuierlichen Diffusion ($\lambda_D \rightarrow 0$) p gegen Eins strebt. Noyes und Monchick [42] haben gezeigt, dass für kleine Schrittlängen ($d/\lambda_D > 1$) mit guter Näherung (s.Abb.4 gestrichelte Kurve) gilt:

$$p = \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\lambda_D}{d}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{2}{3} \frac{\lambda_D}{d} \quad (38)$$



Abb.4: Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis von Reaktionsabstand und Diffusions-schrittlänge.

Betrachtet man den Grenzfall $z \ll 1$ und $z_0 \ll 1$, so erhält man durch Entwicklung von c , c_0 , s und s_0 unter Beibehaltung der linearen Terme für F^* und F_0^*

$$F^* = \frac{1}{2} \frac{p}{1-p} z \quad (39)$$

und

$$F_0^* = \frac{1}{2} z_0 = \frac{1}{2} \frac{1-p_0}{p_0} \delta . \quad (40)$$

Im Grenzfall der kontinuierlichen Diffusion ergibt sich für F^* mit (37) und (38) die bereits von Pedersen hergeleitete Formel (21), die somit auch mit Hilfe des Noyes'schen Modells erhalten werden kann.

Die Bedingungen $z \ll 1$ und $z_0 \ll 1$ sind für niederviskose Lösungsmittel ($\delta \ll 1$) erfüllt. Entwickelt man $F(S)$ und $F(T_0)$ nach δ , wiederum unter Beibehaltung der linearen Terme, so erhält man mit (40) und (21)

$$F(T_0) = \frac{1}{2} \Lambda \delta \quad (41)$$

und

$$F(S) = p_0 \Lambda - \frac{1}{2} \Lambda \delta (1 - \Lambda p_0) . \quad (42)$$

Dieselben Beziehungen liefern auch die Salikhov'schen Gleichungen (29) und (30). Zudem sind sie von Evans et al. [34] ebenfalls mit Hilfe der stochastischen Liouville-Gleichung hergeleitet worden, wobei aber andere Randbedingungen verwendet wurden.

Wie bereits im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, muss die Elektronenspinrelaxation mitberücksichtigt werden, wenn die Relaxationszeit T_2 vergleichbar mit der Intersystem Crossing-rate Q wird. Berechnet man die Spindynamik mit der heuristisch modifizierten Liouvillegleichung

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(t)] - \frac{1}{T_2}(\rho - \frac{1}{2}\mathbb{1}),$$

so bleibt die Form der Matrizen M_0 und M unverändert, und damit gelten weiterhin die Gleichung (19), (20), (32), (33) und (34). Einzig die Matrixelemente c_0 , s_0 , c und s müssen in diesem Fall mit Hilfe der Gleichungen (23b und c) berechnet werden, wobei k durch $1/T_2$ zu ersetzen ist und $z_{0\pm}$ durch Gleichung (23e) mit $p=p_0$ und $z_{\pm}$ durch

$$z_{\pm} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{(1-p)^2}{p} \frac{d^2}{\lambda_D} \frac{1}{\sqrt{D}} \left[\left(\frac{1}{T_2^2} + 4Q^2 \right)^{1/2} \pm \frac{1}{T_2} \right]^{1/2} \quad (43)$$

gegeben sind. Im Unterschied zu Pedersen (s. Gleichung (22) und (23d)) wird mit diesem Ansatz die Reaktionswahrscheinlichkeit spinloser Teilchen $p_0 \Delta$ von der Relaxationszeit nicht betroffen.

Es bleibt noch der Einfluss der Austauschwechselwirkung zu berücksichtigen. Salikhov et al. vernachlässigen dazu in der Spinevolutionsgleichung (13) die Aussendiagonalelemente von ρ mit dem Argument, dass sie ohnehin bei jeder Begegnung durch die Austauschwechselwirkung weggemittelt werden. Damit werden M_0 und M zu 2×2 -Matrizen. Sie erhalten, ausgedrückt in der Notation, die in dieser Arbeit verwendet wird, ebenfalls die Gleichungen (19), (32) und (33), wobei aber für F^* und F_0^* gilt

$$F^* = \frac{p(1-c)}{2-p-pc} \quad (44)$$

und

$$F_O^* = \frac{(1-p)(1-c_O)}{2-p-pc} . \quad (45)$$

Der Vergleich mit den Gleichungen (20) und (34) zeigt, dass sich diese bei Vernachlässigung der Aussendiagonalelemente stark vereinfachen. Interessant ist auch der Vergleich mit den Gleichungen (29) und (30). Ersetzt man in (44) und (45) $[p/(1-p)](1-c)$ durch δ , so gehen die Gleichungen (32), (33) in (29) und (30) über. Der Ausdruck (15f) für δ folgt aber mit (15b) nur im Grenzfall der kontinuierlichen Diffusion und für $z \ll 1$. Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, besteht der Nachteil dieses Ansatzes darin, dass die Austauschwechselwirkung nur zum Teil berücksichtigt wird und in den Gleichungen (44) und (45) explizit überhaupt nicht vorkommt. Deshalb wird in dieser Arbeit ein anderer Weg beschritten. Betrachtet man die Gleichung (13), die die Entwicklung der Spindynamik beschreibt, so erkennt man, dass die S-T_O-Mischung unterdrückt wird, wenn $c=1$ und $s=0$ werden. Ersetzt man in Gleichung (20) c durch c' und s durch s' und verknüpft die einander zugeordneten Grössen mit Hilfe der heuristischen Ansätze

$$c' = \frac{c + \kappa}{1 + \kappa} \quad (46)$$

$$s' = \frac{s}{1 + \kappa} , \quad (47)$$

wobei gelten soll

$$J \longrightarrow 0, \kappa \longrightarrow 0$$

$$J \longrightarrow \infty, \kappa \longrightarrow \infty$$

so erkennt man, dass für $J=0$, $c'=c$ und $s'=s$ wird und für $J \longrightarrow \infty$, $c \longrightarrow 1$ und $s \longrightarrow 0$ strebt. Zur Verwendung der Ansätze muss κ mit den im Abschnitt 2.2.2 (Gleichungen 24a und 24b) eingeführten charakteristischen Grössen J_0 und r_{ex} verknüpft werden. Freed und Pedersen [38] haben die Grösse F^* mit Hilfe der stochastischen Liouvillegleichung numerisch ohne und mit Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung berechnet. Sie geben die folgende empirisch bestimmte Gleichung für das Verhältnis $F^*_{J=0}/F^*$ an, die numerische Resultate approximativ wiederzugeben vermag.

$$F^*_{J=0}/F^* = 1 + \frac{5}{3} \frac{1}{qd} \ln[1 + \frac{J_0 d^2}{dDq}] \ln[1 + (\delta)^{0.9}]$$

Mit Hilfe der Gleichung (39), die allerdings nur für $z < 1$ gilt und den Gleichungen (15c), entwickelt bis zu linearen Termen in z , und (47) erhält man

$$F^*_{J=0}/F^* = s/s' = 1 + \kappa$$

Damit ergibt sich für κ sofort

$$\kappa = \frac{5}{3} \frac{1}{qd} \ln[1 + \frac{J_0 d^2}{dDq}] \ln[1 + (\delta)^{0.9}] \quad , \quad (48)$$

wobei q mit dem charakteristischen Abstand r_{ex} über die Gleichung (24b) verknüpft ist. Tabelle 1 zeigt Vergleiche mit numerischen Resultaten. $F^*_{J=0}$ und F^* wurden mit Hilfe der Gleichungen (20), (15b und c), (37), (46), (47) und (48) berechnet. Bestimmt man F^* mit Hilfe der Salikhov'schen Gleichung (44), so findet man die in der zweitletzten Zeile

TABELLE 1: F^* in Abhängigkeit von J_0 und r_{ex}

J_0 [rad/s]	A ¹⁾	B ²⁾	A	B	A	B	A	B	A	B
	$D=10^{-6}, r_{ex}=2$		$D=10^{-6}, r_{ex}=4$		$D=10^{-6}, r_{ex}=8$		$D=10^{-5}, r_{ex}=8$		$D=10^{-4}, r_{ex}=8$	
10^8	1.000	1.000	1.000	0.999	1.000	0.996	1.000	1.000	1.000	1.000
10^9	0.997	0.998	0.990	0.991	0.961	0.968	1.000	1.000	1.000	1.000
10^{10}	0.872	0.983	0.782	0.945	0.691	0.848	0.957	0.983	1.000	0.999
10^{11}	0.800	0.935	0.711	0.846	0.595	0.686	0.800	0.912	0.977	0.993
10^{12}	0.781	0.875	0.646	0.749	0.510	0.562	0.745	0.803	0.910	0.963
10^{13}	0.756	0.819	0.592	0.669	0.447	0.474	0.687	0.708	0.886	0.911
10^{14}	0.733	0.770	0.546	0.604	0.391	0.409	0.636	0.632	0.859	0.860
10^{15}	0.712	0.725	0.508	0.549	0.328	0.360	0.589	0.570	0.833	0.813
$F^*/F_{J=0}^{*}$	3) 0.833		0.833		0.833		0.870		0.940	
$F_{J=0}^*$	4) 0.323		0.323		0.323		0.121		0.038	

Parameter: $Q = 4 \cdot 10^8$ rad/s, $d = 4 \text{ \AA}$, $p = 0.8$, $[D] = \text{cm}^2/\text{s}$, $[r_{ex}] = \text{\AA}$

- 1) $F^*/F_{J=0}^*$ numerisch [36]
- 2) $F^*/F_{J=0}^*$ berechnet nach (20), (46), (47) und (48)
- 3) berechnet nach (44)
- 4) berechnet nach (20)

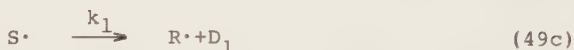
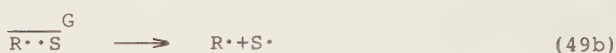
angegebenen Resultate. Schliesslich sind in der letzten Zeile die absoluten Werte für $F_{J=0}^*$ aufgeführt. Tabelle 1 zeigt, dass die Verminderung der Polarisierung als Funktion von J_0 und r_{ex} befriedigend beschrieben werden kann. Aus der zweit-letzten Zeile erkennt man auch, dass der Salikhov'sche Ansatz den Einfluss der Austauschwechselwirkung $J_0 = 10^9 - 10^{11} \text{ rad/s}$ nur in geringem Mass berücksichtigt.

2.3 Die Zeitentwicklung der Polarisierung

2.3.1 Allgemeines

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, wie die Wahrscheinlichkeit F für die Reaktion der Radikale eines Paares berechnet werden kann, wenn jedes Radikal in einer bestimmten Kernspinkonfiguration vorliegt. Im allgemeinen besitzen Radikale eine Vielzahl von Kernen, die an das ungepaarte Elektron gekoppelt sind. Betrachtet man ein Ensemble von Radikalpaaren, so liegen alle möglichen Kernspinkonfigurationen vor. Daher muss zur Berechnung der geminaten Produktkonzentration und Polarisierung über Kernspinzustände summiert werden. Da sich die Radikale eines geminaten Paares nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wiederfinden, müssen weiterhin zur vollständigen Beschreibung der Radikalreaktionen auch diejenigen Paare betrachtet werden, die sich zufällig bilden. Diese F -Paar-Reaktionen werden, wie in der Reaktionskinetik üblich, mit Ratengleichungen beschrieben, wobei aber beachtet werden muss, dass die Reaktionskonstanten hier ebenfalls von den jeweiligen Kernspinkonfigurationen abhängig sind.

Hore et al. [16, 21] haben den einfachsten möglichen Fall behandelt, in dem nur eines der beiden Radikale als Kern ein Proton besitzt, das mit dem ungepaarten Elektron gekoppelt ist. In dieser Arbeit werden Paare betrachtet, für die jedes Radikal eine beliebige Zahl von Protonen aufweist. Hierzu betrachten wir ein Reaktionsschema, das für viele Radikalreaktionen gültig ist. Zur Zeit $t=0$ werden ΔM geminate Radikalpaare aus dem Edukt M erzeugt.



Diese reagieren zu den geminaten Produkten G, einschliesslich M, oder diffundieren endgültig auseinander (49b). Radikal S· kann sich in Radikal R· und in ein diamagnetisches Produkt D₁ verwandeln (49c). F-Paare bilden sich mit diffusionskontrollierten Raten (49d-f) und bilden die Terminationsprodukte D_R, D_X und D_S oder diffundieren erneut auseinander. Wir nehmen an, dass die geminaten Prozesse zeitlich nicht aufgelöst werden können.

Im folgenden werden die Kernspinzustände der Radikale R· und S· mit i (oder j) und k (oder l) bezeichnet und diejenigen der Paare $\overline{R \cdot \cdot S}$, $\overline{R \cdot \cdot R}$ und $\overline{S \cdot \cdot S}$ mit ik, ij und kl. Für die gesamte Konzentration der Radikale und Produkte wollen wir R, S, G, D₁ etc. schreiben, für die Konzentration der Teilchen, die sich in bestimmten Kernspinzuständen befinden, R_i, S_k, G_{ik} etc. Die Produktkonzentrationen werden in der Eigenbasis der Radikalpaare berechnet, was für Nichtgleichgewichtszustände erster Art (s. Kapitel 2.1) erlaubt ist. Es wird angenommen, dass alle Kernspinzustände in den Vorläufermolekülen gleich besetzt sind. Weiter wird vorausgesetzt, dass die Kerne der Radikale R·, die bei der Reaktion (49c) entstehen, mit dem ungepaarten Elektron von S nicht gekoppelt sind und damit auch keine Polarisation tragen. Mit Hilfe der

Gleichungen (32) und (33) ergibt sich für die aus ΔM erzeugte Produkt- und Radikalkonzentrationen unmittelbar

$$G = \sum_{ik} G_{ik} = (Z_R Z_S)^{-1} \sum_{ik} F_{ik}(G) \Delta M \quad (50)$$

und

$$R_O = \sum_i R_{Oi} = [1 - (Z_R Z_S)^{-1} \sum_{ik} F_{ik}(G)] \Delta M = S_O, \quad (51)$$

wobei die Reaktionswahrscheinlichkeiten F entsprechend der gewählten Notation für die Kernspinzustände der Radikale indiziert worden sind. Z_R und Z_S bezeichnen die Zahl der Kernspinzustände in R und S . Für S -Vorläufer gilt, $F_{ik}(G) = F_{ik}(S)$, für T -Vorläufer hingegen $F_{ik}(G) = \frac{1}{3} F_{ik}(T_O)$, da T_+ , T_O und T_- mit gleicher Wahrscheinlichkeit bevölkert werden. Die Kernspinpolarisationen werden durch Konzentrationsdifferenzen ausgedrückt. Betrachtet man im Spinsystem von $\cdot R$ einen Uebergang $i \rightarrow i'$, so ergibt sich für die geminat gebildete Polarisation der sich entsprechenden Uebergänge in G und R :

$$P_{i \rightarrow i', k}^G = (Z_R Z_S)^{-1} [F_{ik}(G) - F_{i'k}(G)] \Delta M \quad (52a)$$

$$P_{O, i \rightarrow i', k}^R = (Z_R Z_S)^{-1} [F_{i'k}(G) - F_{ik}(G)] \Delta M. \quad (52b)$$

Für die in R aufgebaute Polarisation gilt also

$$P_{O, i \rightarrow i', k}^R = - P_{i \rightarrow i', k}^G \quad (53)$$

d.h., die in den Produkten erscheinende Polarisierung muss für $t = 0$ mit umgekehrten Vorzeichen auch in den Radikalen vorhanden sein. Zur Berechnung der F-Paar-Polarisierung wird das Superpositionsprinzip angewandt, d.h., es wird angenommen, dass F-Paare mit gleichen Wahrscheinlichkeiten im T_- , T_0 , T_+ und S-Zustand gebildet werden. So erhält man mit den Gleichungen (32) und (33)

$$F_{ik}(F) = \frac{1}{4} \frac{\Lambda}{1 + (1 - \Lambda) F_{ik}^*} (1 + F_{ik}^*) \quad (54)$$

Im Grenzfall $\delta \ll 1$ ergibt sich

$$F_{ik}(F) = \frac{1}{4} \Lambda (1 + \frac{1}{2} \Lambda \delta) \quad (55)$$

Definiert man mit k_D die diffusionskontrollierten Ratenkonstanten der Reaktionen (49d-f), so ergibt sich für ein Radikal R_i , das sich im Kernspinzustand i befindet die kinetische Gleichung

$$\dot{R}_i = -2k_D^R \sum_j F_{ij}(F) R_i R_j - k_D^X \sum_k F_{ik}(F) R_i S_k + k_1 Z_R^{-1} S \quad (56)$$

Für S_k gilt ein analoger Ausdruck. Um (56) zu vereinfachen, werden Abweichungen von den Mittelwerten für die Konzentrationen und die Reaktionswahrscheinlichkeiten eingeführt.

$$\delta R_i = R_i - Z_R^{-1} R \quad (57a)$$

$$\delta F_{ij} = F_{ij} - Z_R^{-2} \sum_{ij} F_{ij} \quad (57b)$$

Die experimentellen Resultate werden zeigen, dass diese Abweichungen verglichen mit den Absolutwerten immer klein gegen eins sind. Setzt man die Gleichungen (57a und b) in die Ratengleichung (56) ein, so erhält man unter Beibehaltung nur linearer Terme in den Abweichungen übliche kinetische Gleichungen für die Radikalkonzentrationen

$$\dot{R} = -2k_t^R R^2 - k_t^X RS + k_1 S \quad (58a)$$

$$\dot{S} = -2k_t^S S^2 - k_t^X RS - k_1 S \quad (58b)$$

Die Terminationskonstanten sind durch

$$2k_t^R = 2k_D^R Z_R^{-2} \sum_{ij} F_{ij}(F)$$

$$k_t^X = k_D^X (Z_R Z_S)^{-1} \sum_{ik} F_{ik}(F) \quad (59)$$

$$2k_t^S = 2k_D^S Z_S^{-2} \sum_{kl} F_{kl}(F)$$

gegeben.

In Analogie zu (52a) erhält man für die Polarisationen in R·

$$\dot{P}_{i \rightarrow i}^R = -2k_t^R R P_{i \rightarrow i}^R - k_t^X S P_{i \rightarrow i}^R - 2k_t^R R^2 \alpha_{i \rightarrow i} - k_t^X R S \beta_{i \rightarrow i}, \quad (60a)$$

wobei für

$$\alpha_{i \rightarrow i'} = \frac{\sum_j [F_{ij}(F) - F_{i'j}(F)]}{\sum_{ij} F_{ij}(F)} \quad (60b)$$

$$\beta_{i \rightarrow i'} = \frac{\sum_k [F_{ik}(F) - F_{i'k}(F)]}{\sum_{ik} F_{ik}(F)} \quad (60c)$$

gilt.

Die Gleichung (60a) besitzt eine einfache Interpretation: Die ersten zwei Terme beschreiben den Polarisationstransfer von den Radikalen in die Produkte und die letzten Terme beschreiben die Bildung der Polarisierungen in den F-Paaren.

Um Kernspinrelaxation in den Radikalen mitzuberücksichtigen, wird in Gleichung (60a) unter Vernachlässigung der Gleichgewichtspolarisation ein zusätzlicher Relaxationsterm mitberücksichtigt

$$\dot{P}_{i \rightarrow i'}^R = -2k_t^{RR} P_{i \rightarrow i}^R - k_t^{XS} P_{i \rightarrow i}^R - 2k_t^{R2} \alpha_{i \rightarrow i}^R - k_t^{XS} \beta_{i \rightarrow i}^R - P_{i \rightarrow i}^R / T_{li \rightarrow i}^R \quad (61)$$

wobei $T_{li \rightarrow i}^R$ die Kernspinrelaxationszeit für den Uebergang von $i \rightarrow i'$ bedeutet.

Eine ähnliche Gleichung gilt für $\dot{P}_{i \rightarrow i}^S$.

Für die Konzentration des Kreuzterminationsproduktes im Kernspinzustand ik erhält man

$$\dot{D}_{Xik} = k_D^X F_{ik}(F) R_i S_k \quad (62)$$

und summiert über alle Uebergänge

$$\dot{D}_X = k_t^X RS \quad (63a)$$

und analog für die übrigen Produkte

$$\dot{D}_I = k_I S \quad (63b)$$

$$\dot{D}_R = k_t^R R^2 \quad (63c)$$

$$\dot{D}_S = k_t^S S^2 \quad (63d)$$

Die Polarisation der Reaktionsprodukte, die vom Spinsystem des Radikals $R\cdot$ herrührt ist schliesslich durch die Gleichungen

$$\dot{P}_{i \rightarrow i}^D = 2k_t^R R P_{i \rightarrow i}^R + 2k_t^R R^2 \alpha_{i \rightarrow i} \quad (64a)$$

$$\dot{P}_{i \rightarrow i}^X = k_t^X S P_{i \rightarrow i}^R + k_t^X RS \beta_{i \rightarrow i} \quad (64b)$$

gegeben.

2.3.2 Der Nettoeffekt

Summiert man über alle Uebergänge des Spinsystems von $R\cdot$, so erhält man aus Gleichung (52a) für die gesamte Nettopolarisation im Produkt G, die von $R\cdot$ herrührt.

$$P^G = (Z_R Z_S)^{-1} \sum_{i \rightarrow i'} \sum_k [F_{ik}(G) - F_{i',k}(G)] \Delta M \quad (65)$$

und es gilt wegen der Spinerhaltung $P_O^R = -P^G$.

Die gesamte Nettopolarisation in den Radikalen P^R erhält man durch Summation nach (2) von (61) über alle Uebergänge. Dabei fällt der Term weg, der $\alpha_{i \rightarrow i'}$ beinhaltet und die Tatsache berücksichtigt, dass im symmetrischen Paar $\overline{R\cdot R\cdot}_F$ ein Multi-pleteffekt entsteht. Dieser wird im nächsten Abschnitt behandelt. Nimmt man an, dass die Kernspinrelaxationszeiten für alle Uebergänge einander gleich sind, so erhält man mit (61)

$$\dot{P}^R = -2k_t^R P^R - k_t^X S P^R - k_t^X R S \beta - P^R / T_1^R, \quad (66)$$

wobei $\beta = \sum_{i \rightarrow i'} \beta_{i \rightarrow i'}$, und T_1^R die Kernspinrelaxationszeit in den Radikalen bedeutet. Die Polarisation in den Produkten ist durch

$$\dot{P}^{DR} = 2k_t^R P^R \quad (67a)$$

$$\dot{P}^{DX} = k_t^X S P^R + k_t^X R S \beta \quad (67b)$$

bestimmt.

Durch Integration der Gleichungen (58a und b), (66) und (67a und b) mit den Randbedingungen $R_O = S_O$ und P_O^R , die allerdings nur numerisch möglich ist, erhält man die Zeitabhängigkeit der Nettopolarisationen. Durch Anpassung an die experimentellen Daten lassen sich Ratenkonstanten, Kernspinrelaxationszeiten in den Radikalen und CIDNP Parameter wie P^G und β bestimmen.

Der Vergleich von (66) mit (63a) zeigt, dass der Parameter β die pro reagierendes Paar $\overline{R \cdot \cdot S^F}$ erzeugte Polarisation darstellt. Da dasselbe Paar auch in den geminaten Prozessen auftritt, ist es interessant, β mit der entsprechenden Grösse $\beta^G = P^G/G$ zu vergleichen. Hore et al. [21] haben die Grösse γ eingeführt, das Verhältnis der Polarisationen, die durch die F- und die geminaten Paare erzeugt werden, wenn die Radikale ausschliesslich durch Kreuztermination reagieren. Die gesamte F-Paar-Polarisation ist durch $R_O \beta$ gegeben und damit erhält man

$$\gamma = \frac{\beta R_O}{P^G} = \frac{\beta}{\beta^G} \frac{R_O}{G} \quad (68)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (51), (60c) und (65) lässt sich γ berechnen. Für $\delta \ll 1$ ergibt sich mit (41), (42) und (55) für T-Paare.

$$\gamma^T = 3 \frac{1 - (3Z_R Z_S)^{-1} \sum_{ik} \frac{1}{2} \Delta_{ik} \delta}{1 + (Z_R Z_S)^{-1} \sum_{ik} \frac{1}{2} \Delta_{ik} \delta} \approx 3 \quad (69a)$$

und für S-Paare

$$\gamma^S = -1 \quad (69b)$$

Hore et al. finden $\gamma^T = 3$ und $\gamma^S = -1$. Verwendet man zur Berechnung von γ die allgemeinen Relationen für $F(S)$, $F(T_O)$ und $F(F)$, so weicht nicht nur γ^T etwas von 3, sondern auch γ^S etwas von -1 ab.

2.3.3 Simulation von Nettoeffekten

Die zeitliche Entwicklung der Polarisationen in den Produkten, wird im folgenden anhand einiger Beispiele illustriert, die sich auf das Schema (49) beziehen.

Eine zyklische Reaktion liegt vor, wenn man $k_1 = k_t^R = k_t^S = 0$ setzt und G und D_X mit M identifiziert. Das Edukt M ist somit das einzige Reaktionsprodukt. Die zeitliche Entwicklung der Produktpolarisation p^M in Abhängigkeit von der Kernspinrelaxationszeit T_1^R ist in den Abbildungen 5 und 6 für T-S-Reaktionen dargestellt. Die Ergebnisse wurden mit den Parametern $\gamma^T = 3$, $\gamma^S = -1$ und $\tau = 1/(2k_t^X R_O) = 20 \mu s$ numerisch berechnet. Man erkennt, dass die Polarisation bei sehr langsamer Relaxation für lange Zeite in beiden Fällen verschwindet. Bei kurzer Relaxationszeit hingegen findet man für T-Reaktion die maximal mögliche Polarisation, für eine S-Reaktion strebt sie aber wegen $\gamma^S = -1$ wiederum gegen null. Bei der S-Reaktion ist zudem bemerkenswert, dass für Relaxationszeiten grösser Null im Laufe der Zeit immer eine Phasenumkehr stattfindet. Je grösser die Relaxationszeit ist, desto früher ändert die Polarisation ihr Vorzeichen.

Als zweiten Fall behandeln wir die Reaktionen (49), wobei jedoch Reaktion (49c) sehr schnell verglichen mit der Radikallebensdauer $1/(4k_t^R R_O)$ abläuft ($k_1 \rightarrow \infty$). Nun kann keine Netto-F-Paar-Polarisation gebildet werden. Einzig die in der geminaten Reaktion gebildete Polarisation wird auf die Produkte übertragen.

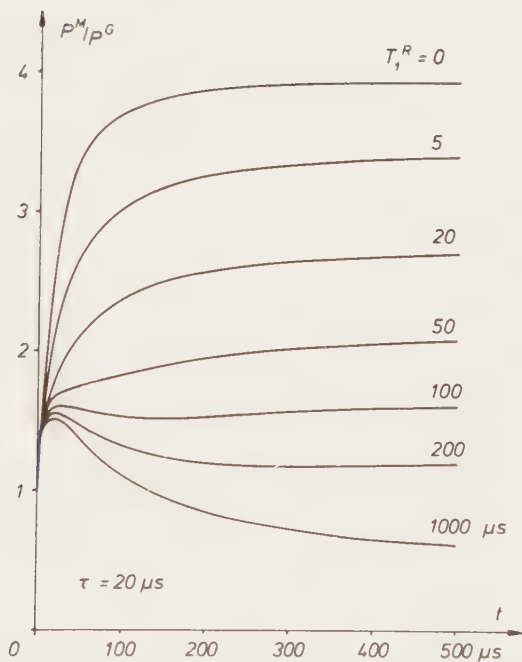


Abb.5: Zeitabhängigkeit der CIDNP bei einer zyklischen Reaktion $^3M \longrightarrow R \cdot \cdot S \longrightarrow ^1M$ für $\gamma^T = 3$.

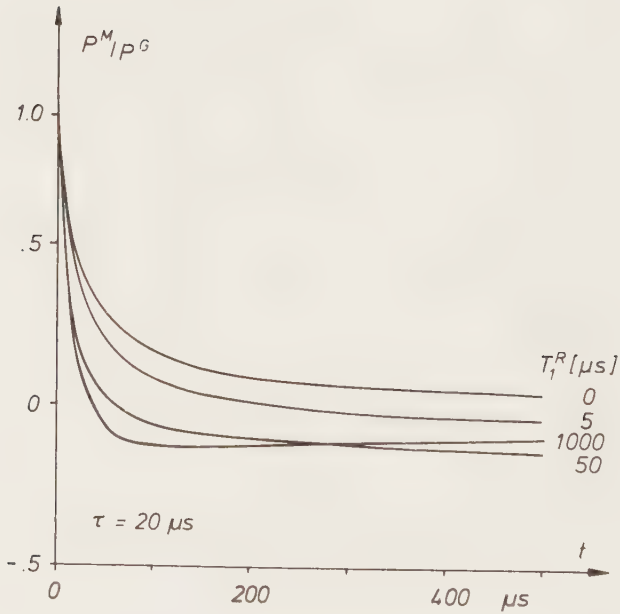


Abb.6: Zeitabhängigkeit der CIDNP bei einer zyklischen Reaktion $^1M \longrightarrow R \cdot \cdot S \longrightarrow ^1M$ für $\gamma^S = -1$.

Abbildung 7 zeigt, wie mit sinkenden Relaxationszeiten die übertragene Polarisation beträchtlich abnimmt.

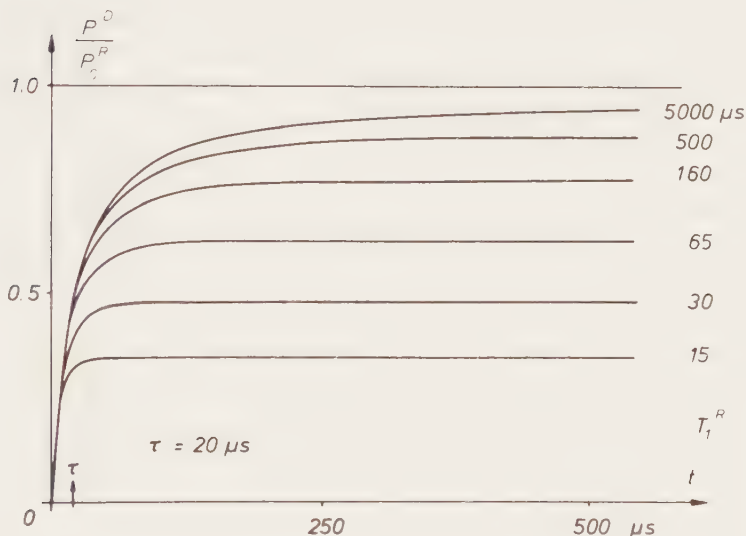


Abb.7: Einfluss der Kernspinrelaxation auf die Polarisation in den Radikalen für die Reaktion



In den Abbildungen 8 und 9 ist schliesslich der zeitliche Verlauf der Produktpolarisationen im Falle einer T- und einer S-Reaktion für ein Zweiradikalsystem (49) mit $k_1=0$ dargestellt. Die Ergebnisse wurden wiederum numerisch unter der Annahme gleicher Terminationskonstanten ($2k_t^R = 2k_t^S = k_t^X = 2k_t$) und mit den Parametern $\tau = 1/(4k_t R_O) = 20 \mu s$, $\gamma^T = 3$, $\gamma^S = -1$ berechnet. Bei der T-Reaktion zeigt für grosse

Relaxationszeiten ($T_1^R > 200 \mu s$) die Polarisation P^{D_X} ein Maximum, da die Bildung der F-Paar-Polarisation wie im Falle der zyklischen Reaktion durch die in den Radikalen, s.Gleichung (53) vorhandene Polarisation kompensiert wird. Gleichung (53) gilt sinngemäss auch für die F-Paar-Polarisation. Aus demselben Grund durchläuft die Polarisation P^{D_R} bei der S-Reaktion ein Minimum.

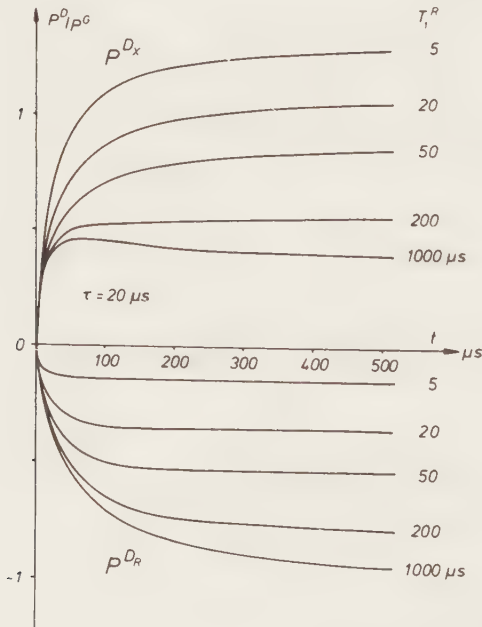


Abb.8: Zeitentwicklung der CIDNP für Kreuz- und Selbstterminationsprodukte (P^{D_X} , P^{D_R}) der Radikale $R\cdot$ in einem Zweiradikalsystem bei einer Triplettreaktion.

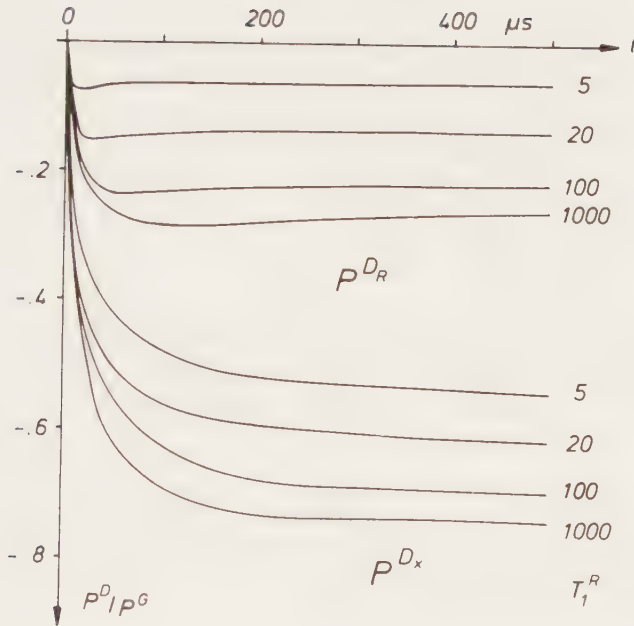


Abb.9: Zeitentwicklung der CIDNP für Kreuz- und Selbstterminationsprodukte (P^{D_x} , P^{D_R}) der Radikale $R\cdot$ in einem Zweiradikalsystem bei einer Singulettreaktion.

2.3.4 Der Multipleteffekt

Betrachtet werden zwei Radikale $R\cdot$ und $S\cdot$, die zum Produkt D reagieren. Im Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass der Multipleteffekt einer Einzellinie durch die Differenz der Standardintensitäten zweier einander zugeordneter Linien, Gleichung (4), ausgedrückt werden kann. Bezeichnet man mit D_{ik} die Konzentration des Produktes D im Kernspinzustand ik , so setzt sich die Zeitabhängigkeit des Multipleteffekts aus den folgenden vier Termen zusammen

$$\dot{M}_D \propto \dot{D}_{ik} - \dot{D}_{i'k} - \dot{D}_{\overline{ik}} + \dot{D}_{\overline{i'k}} \quad (70)$$

Der Multipleteffekt im Produkt D kann nun entweder durch Kopplung zwischen Kernen, die zu den Radikalen $R\cdot$ und $S\cdot$ gehören, zustandekommen oder durch solche, die nur zum Radikal $R\cdot$ oder $S\cdot$ gehören.

Im ersten Fall befolgt jeder Term in Gleichung (70) die kinetische Gleichung (62). Führt man die Abweichungen δR_{ik} und δF_{ik} (57a, b) ein und nimmt nur die linearen Terme in den Abweichungen mit, so erhält man

$$\dot{D}_{ik} = [F_{ik}(F) / \sum_{ik} F_{ik}(F)] k_t R S + k_t Z_S^{-1} R_i S + k_t Z_R^{-1} R S_k,$$

wobei analog zu (59) $k_t = (Z_R Z_S)^{-1} k_D \sum_{ik} F_{ik}(F)$ bedeutet. Eingesetzt in (70) ergibt sich

$$\dot{M}_D \propto \dot{D} [F_{ik}(F) - F_{i'k}(F) - F_{\overline{ik}}(F) + F_{\overline{i'k}}(F)] / \sum_{ik} F_{ik}(F), \quad (71)$$

wobei $\dot{D}$ die Bildungsrate des Produktes D bedeutet. Der Multiplèteffekt wird also unabhängig von der Polarisierung in den Radikalen. Damit wird er auch von der Kernspinrelaxation nicht beeinflusst.

Im zweiten Fall, in dem der Multiplèteffekt durch Kopplung zweier Kerne entsteht, die sich im selben Radikal, z.B. $R\cdot$ befinden, gilt dies nicht, wie die folgende Ableitung zeigt. In der kinetischen Gleichung (62) muss die Konzentration der Radikale $R\cdot$, die sich in einem spezifischen Kernspinzustand befinden, nun zweifach indiziert werden (ik). Die Konzentration der Radikale $S\cdot$ dagegen kann als unabhängig von den Spinzuständen seiner Kerne angesetzt werden.

$$\begin{aligned}\dot{D}_{ik} &= k_{DF_{ik}}(F) R_{ik} S \\ &= [F_{ik}(F) / \sum_{ik} F_{ik}(F)] k_t R S + k_t R_{ik} S\end{aligned}$$

Mit (70) erhält man

$$\begin{aligned}\dot{M}_D &\propto \dot{D} [F_{ik}(F) - F_{i'k}(F) - F_{\overline{ik}}(F) + F_{\overline{i'k}}(F)] / \sum_{ik} F_{ik}(F) \\ &\quad + k_t (R_{ik} - R_{i'k} - R_{\overline{ik}} + R_{\overline{i'k}}) S\end{aligned}\tag{72}$$

Der zweite Term in (72) stellt einen Multiplèteffekt im Radikal $R\cdot$ dar, welcher durch die Reaktion in das Produkt D überführt wird. Er wird durch die Kernspinrelaxation in den Radikalen beeinflusst (61) und führt zu einer komplizierten Zeitabhängigkeit von M_D .

Um den Multipleteffekt für das Spinsystem eines Produktes ausrechnen zu können, muss die Korrelation zwischen den Kernspinzuständen der Radikale und denen der Produkte bestimmt werden, d.h. jedes Produktkernspinsystem erfordert eine gesonderte Behandlung. In dieser Arbeit wird dies im Abschnitt 4.1.3 am Beispiel eines AX_9 -Systems gezeigt.

3. EXPERIMENTELLES UND AUSWERTEMETHODEN

3.1 Apparatur und Spektrenaufnahme

Abb.10 zeigt das Blockschema der Messanordnung. Sie besteht aus einem Bruker CXP-200-FT-NMR Spektrometer mit supraleitendem Magneten (4.7T, Luftspalt 7cm) und einem Lambda Physik EMG 100 Excimer-Laser mit dazugehörigem Netzgerät. Spektrometer und Laser werden von einem Computer (Aspect 2000) gesteuert.

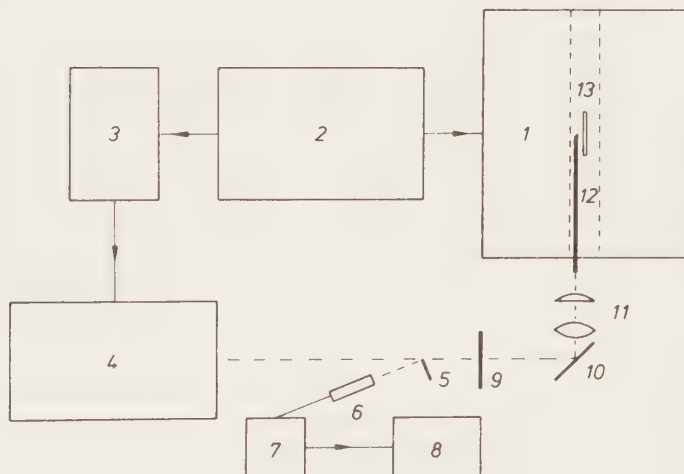


Abb.10: Aufbau der Messanordnung.

- 1: Magnet, 2: Spektrometerkonsole, 3: Netzgerät für Laser, 4: Excimer-Laser, 5: Quarzplättchen, 6: Joulemeter, 7: Peak-Detektor, 8: Schreiber, 9: Glasplatte, 10: Spiegel, 11: Linsen, 12: Lichtleiter, 13: Probenröhrchen.

Der Laser wurde mit einer XeCl-Füllung (308 nm) betrieben. Die mittlere Pulsenergie (Pulsbreite 20 ns) betrug je nach Zustand der Füllung 150-220 mJ. Sie wurde mit einem Gen-Tec ED 500 Joulemeter in Verbindung mit einem Peakdetektor (Eigenbau) und einem Schreiber (Servogor 310, BBC) direkt am Laserausgang gemessen. Um die Energie jedes Pulses auch während der NMR-Messungen bestimmen zu können, wurde ein kleiner Teil des Laserlichts ($8.3 \cdot 10^{-4}$) jeweils mit einer Quarzscheibe auf ein Gen-Tec ED 100 Joulemeter mit Peakdetektor und Schreiber abgelenkt. Wenn nötig wurde die Lichtintensität mit Glasscheiben abgeschwächt.

Zur Messung von ^1H -CIDNP Spektren stehen zwei Probenköpfe zur Verfügung. Der eine, in folgenden mit u bezeichnet, erlaubt die Bestrahlung des Quarzröhrchens von unten, der andere, mit s bezeichnet, von der Seite. Wie die Abb.10 und 11 zeigen, wird bei seitlicher Bestrahlung das Laserlicht durch einen runden, oben unter einem Winkel von 45° zugeschnittenen Quarzstab unter Totalreflexion in den Probenraum umgelenkt. Rechts in Abb.11 ist dargestellt, wie das Laserlicht durch den runden Quarzstab auf das Probenröhrchen fokussiert wird.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde für die Bestrahlung von unten ein fest installiertes Linsensystem verwendet (Anordnung I). Um zwischen der Bestrahlung von unten und von der Seite bequem wechseln zu können, wurden zwei Linsensysteme später auf auswechselbare optische Bänke montiert. Bei Anordnung II erfolgt die Bestrahlung ebenfalls von unten, bei Anordnung III von der Seite.

Bei den Anordnungen I und II wurden entweder Quarzröhrchen mit flachen Böden (Wilmad) oder solche, deren Böden durch 1cm lange Kunststoff-Stücke ersetzt wurden, verwendet.

Benutzt man Messröhrchen mit flachen Böden, so müssen sich die Böden für optimale Homogenität etwa 1 cm unterhalb der Detektorspule befinden. Bei der Reaktion werden aber die meisten Produkte im untersten Teil des Messröhrchens gebildet, wo sie nicht zum Signal beitragen. Dieses Problem wurde durch die Verwendung der Probenröhrchen mit Kunststoffböden vermieden. Der Kunststoff wurde aus einem 9 : 1 Gemisch von Methylmethacrylat ($\text{H}_2\text{CCCH}_3\text{COOCH}_3$) und Äthylenglykoldimethacrylat ($(\text{H}_2\text{CCCH}_3\text{COOCH}_2)_2$) bei 40°C mit anschließender Erhöhung auf 60°C in einem Reagenzglas bei Verwendung von 2 mg Azoisobutyronitril ($(\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{N})_2$) als Initiator auf 5 g Monomere polymerisiert [43]. Das Äthylenglykoldimethacrylat diente dabei zur dreidimensionalen Vernetzung. Damit ergab sich die geforderte Beständigkeit des Polymers gegenüber dem Lösungsmittel Toluol- d_8 . Die Rohlinge wurden an der Drehbank bearbeitet, auf der Ober- und Unterseite poliert und mit Araldit in den Mantel der Probenröhrchen geklebt. Man erreichte damit recht gute optische Eigenschaften bei 308 nm ($D_K/l_K = 0.13\text{--}0.2\text{ cm}^{-1}$), wobei D_K die optische Dichte des Kunststoffstückes und l_K seine Länge bedeuten.

Bei den NMR-Messungen wurde wie folgt vorgegangen: Die Probenröhrchen wurden mit 0.7 ml Lösung der Konzentration c_0 gefüllt. Die Lösungen wurden mit 3-4 Gefriertauzyklen von Sauerstoff befreit. Zur Bestimmung der gebildeten Produkte und der Eduktabnahme wurden vor und nach der Bestrahlung NMR-Spektren aufgenommen. Dazu wurden mindestens 100 FID über einen Spektrenbereich von 2000 Hz mit $128 \cdot 1024$ Punkten akkumuliert. War man dagegen nur an der Eduktabnahme interessiert, so wurden 5 FID mit $16 \cdot 1024$ Punkten akkumuliert. Diese Messungen wurden 10 mal wiederholt. Spektren vor und nach der Bestrahlung wurden voneinander subtrahiert. Zur Aufnahme von CIDNP-Spektren wurde die in Abb.1 dargestellte

Pulsfolge benutzt. Die Dauer des Sättigungspulses betrug 4 s bei Verwendung der Anordnungen I und II (kleine Nachweisspule), 10 s bei Anordnung III (grosse Nachweisspule). Auf die ansteigende Flanke des nachfolgenden Pulses der Dauer t wurde der Laser getriggert. Bis zum Laserpuls wurde eine Verzögerung von $0.8 \mu\text{s}$ festgestellt. Dazu wurde die Zeit t bei einem Nachweispuls der Dauer $0.5 \mu\text{s}$ solange vermindert, bis kein CIDNP-Signal mehr zu beobachten war. Die bei einem CIDNP-Experiment zwischen dem Laserpuls und dem Ende des Wartepulses gebildete Magnetisierung wurde mit dem Nachweispuls detektiert. Seine Dauer betrug $2.62 \mu\text{s}$ ($\pi/2$ -Puls) bei der kleinen Spule und $2.47 \mu\text{s}$ ($\pi/2$ -Puls) bei der grossen Spule. Es gilt zu beachten, dass auch während des Nachweispulses Polarisation gebildet wird. Nimmt man an, dass während des Nachweispulses die Zunahme der z -Magnetisierung mit einer konstanten Rate erfolgt, so erhält man durch Integration der Blochgleichungen einen von der Wartezeit unabhängigen Offset, der sich aus der Dauer des Nachweispulses multipliziert mit $2/\pi$ ergibt. Wählt man die Wartezeit z.B. $1 \mu\text{s}$ und detektiert man mit einem Nachweispuls der Dauer $2.62 \mu\text{s}$, so ergibt sich eine effektive Wartezeit von $1 \mu\text{s} - 0.8 \mu\text{s} + 1.67 \mu\text{s} = 1.87 \mu\text{s}$.

Bei den CIDNP-Messungen wurde nach jedem Laserpuls ein FID aufgenommen. Im Abschnitt 4 wird für jedes System die Zahl der pro CIDNP-Spektrum akkumulierten FID angegeben. Der Spektrenbereich für die Nettoeffekt-Messungen an den Ketonsystemen und am p -Cresyl- p -chlorbenzoat betrug 2000 Hz, der für die Multipleteffekt-Messungen 350 Hz. Bei den Messungen an den Ketonsystemen wurde der FID mit $128 \cdot 1024$ Punkten, bei p -Cresyl- p -chlorbenzoat mit $64 \cdot 1024$ Punkten und bei den Multipleteffekt-Messungen mit $16 \cdot 1024$ Punkten digitalisiert. Die Fouriertransformation erfolgte bei allen Messungen durch Auffüllen mit Nullen auf doppelte Zahl an

Spektrenpunkte. Mit Ausnahme der Messungen am p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem (Linienverbreiterung 0.2 Hz) wurde ohne Multiplikation mit einer exponentiellen Glättungsfunktion gearbeitet. Ausgewertet wurden ausnahmslos Integrale von NMR-Absorptionslinien, entweder als digitale Grössen I_D , oder als Schreiberausschläge I_S in cm. Sie wurden mit den folgenden Formeln in Einheiten umgerechnet, die unabhängig von den Spektrometereinstellungen sind [44]:

$$I = I_S \cdot 2^{IS+NC} \cdot \frac{256}{SI} = I_D \cdot r \cdot 2^{IS+NC} \cdot \frac{256}{SI}$$

Der letzte Faktor berücksichtigt, dass die Integrale von der Anzahl der Spektrenpunkte SI in Einheiten von 1024 Punkten abhängen, die für die Fouriertransformation verwendet werden. Er muss allerdings nur berücksichtigt werden, wenn SI grösser als 32 ist. Die Umrechnung von digitalen Einheiten in Schreiberausschläge ist durch den Faktor $r = (3.541 \pm 0.005) \text{cm}^{-1}$ gegeben.

3.2 Auswertemethoden und Messvorgehen

Wie die Gleichungen (65) und (51) zeigen, lassen sich theoretisch die relativen Polarisationen $P^G/\Delta M$ und P^G/R_O berechnen, wobei ΔM die Konzentration von $R\cdot$ vor, und R_O diese nach der geminaten Reaktion bezeichnet. Die Gleichungen (58), (66) und (67), die die Zeitabhängigkeiten der Polarisationen und Radikalkonzentrationen beschreiben, werden deshalb für die Integration vorteilhaft in reduzierten Größen ausgedrückt, d.h. Polarisationen und Radikalkonzentrationen werden auf die Anfangskonzentrationen ΔM oder $R_O=S_O$ bezogen.

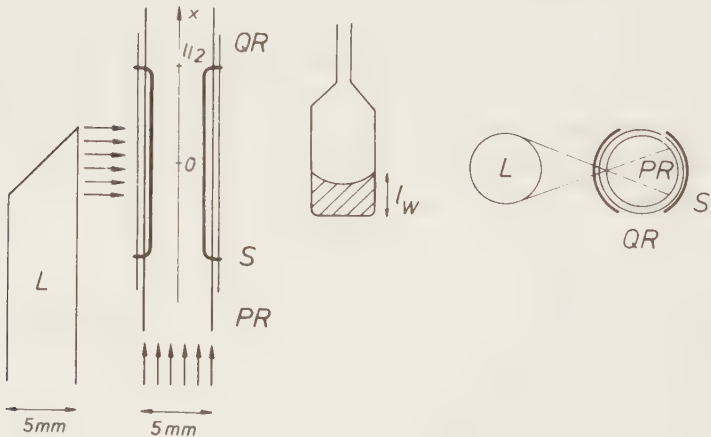


Abb.11: Anordnung der Probe.

L: Lichtleiter, S: Spule, QR: Quarzröhrchen

PR: Probenröhrchen, Probenkopf u: $l=10$ mm,

Probenkopf s: $l=14$ mm, Füllhöhe Wasser: $l_W=2.5$ mm.

Bei zeitabhängigen CIDNP-Messungen, in dieser Arbeit bei den Untersuchungen an den Ketonsystemen (Tripletreaktionen), ist es sinnvoll, die Polarisationen auf die Anfangsradikalkonzentration R_0 zu beziehen. Vergleicht man die experimentellen mit den berechneten Zeitabhängigkeiten der Polarisationen, so erhält man zur Zeit $t = 0$ unmittelbar die Anfangspolarisation P^G/R_0 . Wie sich im Abschnitt 4.1 zeigen wird, unterscheiden sich R_0 und ΔM in diesen Fällen kaum, da bei einer Tripletreaktion geminat nur sehr wenig Produkte gebildet werden. Bestimmt man jedoch die geminate Polarisation in einem Abfangexperiment, in dieser Arbeit bei den Untersuchungen am p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem (Singulettreaktion), so ist die geminate Polarisation auf die totale Radikalkonzentration ΔM zu beziehen. Polarisationen auf Radikalkonzentrationen zu beziehen, ist experimentell auch deshalb vorteilhaft, da dann Polarisationen, die bei verschiedenen Radikalkonzentrationen bestimmt werden, unmittelbar miteinander verglichen werden können.

Wie Abb.11 zeigt, werden bei der Bestrahlung von unten (Anordnungen I und II) die Radikale im ganzen Probenröhrchen gebildet. Die Verteilung der Radikalkonzentration ist durch das Lambert-Beer-Gesetz gegeben. Bei der Bestrahlung von der Seite (Anordnung III) hingegen werden die Radikale in einem eng begrenzten Gebiet gebildet, das sich innerhalb der Messspule befindet. Bei CIDNP-Experimenten ist damit die räumliche Verteilung der Kernspins, die zu NMR-Signalen Anlass geben, anders als bei Messungen von Edukt- und Produktkonzentrationen, die mit Proben bei denen die Kernspins homogen verteilt sind, durchgeführt wurden. Um Integrale der NMR-Absorptionslinien verschiedener Experimente miteinander vergleichen zu können, ist es somit notwendig, die Empfindlichkeitsverteilungen der Spulen über die Probe zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung dieser Empfindlichkeitsverteilungen sind die folgenden Ueberlegungen nötig. Wie Abb.11 zeigt, befindet sich das zylindrische Probenröhrchen in der axialsymmetrischen Nachweisspule. Die gemeinsame Symmetrieachse diene als Koordinatenachse x , deren Ursprung in der Mitte der Spule liegen soll. Zunächst denke man sich die Ausdehnung der Probe in x -Richtung infinitesimal klein. Die Probe sei mit einer Flüssigkeit gefüllt, die magnetische Kerne enthält. Die Grundfläche sei A , die Länge sei dx . Im Volumen $dV=Adx$ sollen sich dn Mole an Molekülen befinden. Diese liefern bei einem Puls-FT-Experiment ein Integral dI , das einerseits proportional zur Populationsdifferenz $d\Delta n$ zweier Kernniveaus, zwischen denen Uebergänge induziert werden, andererseits proportional zum Sinus des Pulswinkels α ist. Die Grösse der Proportionalitätskonstante K ist von der Stärke des Anregungsfeldes B_1 am Ort x der infinitesimalen Probe abhängig. Das B_1 -Feld sei über den ganzen Querschnitt A homogen, womit B_1 und K nur noch Funktionen von x werden. Da der Pulswinkel α ebenfalls von B_1 abhängt, gilt:

$$dI(x) = K(x) \sin\alpha(x) d\Delta n(x) \quad (73)$$

Betrachtet man Kerne mit Spin $1/2$ und beachtet, dass die Spektrometerfrequenz ν die Hochtemperaturlimite $h\nu \gg kT$ erfüllt, so gilt im thermischen Gleichgewicht für $d\Delta n$:

$$d\Delta n(x) = dn(x) M \frac{h\nu}{2kT} \quad (74)$$

M bedeutet die Zahl äquivalenter Kerne, die zu dem Uebergang Anlass geben. Das Produkt $K(x)\sin\alpha(x)$ bestimmt die Empfindlichkeit der Spule am Ort x . In Abb.11 Mitte ist die

Probe zur Bestimmung dieser Empfindlichkeitsverteilung über die Spulen dargestellt. Sie ist bis zur Höhe l_W mit Wasser ($M=2$) gefüllt. Das Integral dieser Probe ergibt sich wegen (73) und (74) zu

$$I^E = \int_x^{x+l_W} K(x) \sin \alpha(x) \, dn_W(x) \frac{h\nu}{kT} . \quad (75)$$

Da die Probenlänge l_W verglichen mit den Spulenlängen l_s und l_u klein ist, kann angenommen werden, dass sich $K(x) \sin \alpha(x)$ über die Probe wenig ändert. Somit folgt

$$I^E(x) = K(x) \sin \alpha(x) \, n_W \frac{h\nu}{kT} . \quad (76)$$

$I^E(x)$ ist ein Mass für die Empfindlichkeitsverteilung über die Spule. Abb.12 zeigt experimentell bestimmte $I^E(x)$ in der normierten Form

$$f(x) = I^E(x) / F$$

mit

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} I^E(x) \, dx = 1 \text{ cm}$$

für die beiden Probenköpfe s und u. Das Verhältnis der nicht normierten Flächen der beiden Probenanordnungen beträgt $F_s/F_u=1.5$. Dasselbe Verhältnis liefern die Integrale I_{Os} und I_{Ou} , die mit ausgedehnten Proben (s.unten) bestimmt wurden. Alle Messungen wurden mit $\pi/2$ -Pulsen durchgeführt (s: 2.47 μs , u: 2.62 μs).

Zur bequemen Auswertung von Messresultaten wurden die Empfindlichkeitskurven durch Rechteckfunktionen approximiert.

$$f_R(x) = f(0) = K(x=0) \sin \alpha(x=0) n_W \frac{h\nu}{kT}/F \quad (77)$$

für $-l_R/2 \leq x \leq l_R/2$, wobei l_R durch $l_R \cdot f(0) = 1$ gegeben ist. Mit $f_s(0) = 1.4 \text{ cm}^{-1}$ und $f_u(0) = 0.85 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $l_{Ru} = 0.83 \text{ cm}$ und $l_{Rs} = 1.18 \text{ cm}$. Gleichung (73) kann mit (77) und $l_R = 1/f(0)$ wie folgt umgeschrieben werden

$$I = \frac{F}{n_W \frac{h\nu}{kT} l_R} \Delta n. \quad (78)$$

Die Mol-Zahl der Wassermoleküle n_W muss nicht bestimmt werden, wenn eine weitere Eichmessung mit einer ausgedehnten Probe vorgenommen wird. Die Füllhöhe einer solchen Probe ist grösser als die Ausdehnung der Empfindlichkeitsverteilung. Sie soll eine Lösung der Konzentration c_O enthalten. Mit Hilfe der Rechteckapproximation (77) ergibt sich für das Integral I_O der ausgedehnten Probe mit (73) und (74)

$$I_O = \frac{M_O c_O A F}{2n_W} .$$

Damit wird (78) zu

$$I = \frac{I_O}{M_O c_O A l_R \frac{h\nu}{2kT}} \Delta n.$$

Für die Polarisierung P , ausgedrückt in mol/l gilt $P=\Delta n/V$, wobei V das Volumen bedeutet, indem die Produkte detektiert werden. Mit $R_O=n_O/V$, wobei n_O die Mol-Zahl der im Volumen V gebildeten Radikale bedeutet, ergibt sich

$$\frac{P}{R_O} = \frac{I^C M_O c_O A l_R \frac{h\nu}{2kT}}{n_O I_O} , \quad (79)$$

wobei I^C das Integral eines CIDNP-Signals bedeutet. Der Unterschied bei Anwendung von Gleichung (79) bei Bestrahlung von der Seite und von unten besteht darin, dass im ersten Fall $l_R=l_{RS}=1.18\text{cm}$, im zweiten Fall $l_R=l_{Ru}=0.83\text{cm}$ gesetzt werden muss. Zudem sind die Mol-Zahlen der Radikale in beiden Fällen auf verschiedene Arten aus Umsätzen zu bestimmen, da sie, wie beschrieben, in unterschiedlichen Volumina gebildet werden.

Der Zusammenhang zwischen n_o und Eduktabnahme ergibt sich im Einzelnen aus folgendem experimentellen Vorgehen: Jedes Probenröhrchen wurde mit $V_P=0.7\text{ml}$ Lösung der Konzentration c_o gefüllt. Mit dem Radius $r_P=0.21\text{cm}$ des Messröhrchens ist die Füllhöhe $l_P=5.05\text{cm}$. Bei allen CIDNP-Messungen wurden die Lösungen mit N_j Serien à N_i Laserpulsen bestrahlt. Nach jeder Serie wurden die Probenröhrchen geschüttelt, um homogene Verhältnisse zu schaffen. Die Laserenergie E_{ij} wurde bei jedem Laserpuls mitgemessen, da die Energie von Puls zu Puls im Durchschnitt um $\pm 6\%$ (Standardabweichung bezogen auf den Mittelwert) schwankte. Für jede Serie wurde die mittlere Pulsenergie $\bar{E}_j$ bestimmt. Nach jeder Serie wurden die N_i akkumulierten FID, wie im letzten Abschnitt beschrieben, fouriertransformiert und die Integrale I_j^C bestimmt. Bei der Berechnung der entsprechenden Radikal-Mol-Zahl n_{oj} pro Serie muss berücksichtigt werden, dass Edukt zurückgebildet werden kann. Die Rückreaktion wird durch das Verhältnis der Quantenausbeute für die Radikalpaarbildung ϕ_t und der Quantenausbeute für die Eduktabnahme ϕ ausgedrückt. Dieses Verhältnis wurde, wie im Abschnitt 4 gezeigt wird, aus CIDNP-ergebnissen und Produktausbeuten bestimmt.

Bei der Bestrahlung von der Seite wurde die Mol-Zahl n_{oj} der pro Serie gebildeten Radikale unmittelbar aus dem Umsatz $U=(1-c/c_o) = (1-I/I_o)$ bestimmt, da alle Radikale und damit alle polarisierten Produkte, wie Abb.11 zeigt, im Spulen-

bereich von $x = -0.25\text{cm}$ bis $x = 0.25\text{cm}$ gebildet werden, indem sich die Empfindlichkeitsverteilung der Spule kaum ändert (Abb.12). c bedeutet dabei die Konzentration nach $N_i \cdot N_j$ Laserpulsen, I das Integral des Eduktsignals nach der Bestrahlung. Das CIDNP-Integral I_j^C für eine Serie j wurde bei der Bestrahlung von der Seite auf die Mol-Zahl $n_{Oj} = (\phi_t/\phi) c_{O} V_P U \bar{E}_j / \sum_j \bar{E}_j$ der in derselben Serie gebildeten Radikale bezogen.

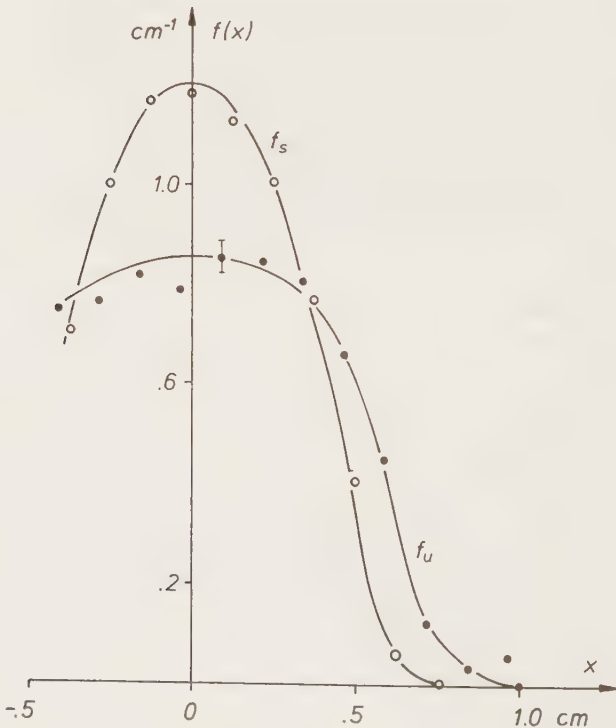


Abb.12: Empfindlichkeitsverteilung der NMR-Proben.

Bei der Bestrahlung von unten muss die Mol-Zahl n_{oj} der gebildeten Radikale im Volumen $V_R = r_p^2 \pi l_R$, das durch die Rechteckapproximation bestimmt ist, mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes gerechnet werden:

$$n_{oj} = \frac{\phi}{\phi} t 10^{-D_K} \bar{E}_j \frac{\phi n_P}{E_R} \sum_{i=0}^{N_i-1} (10^{-\epsilon c_{ij} l_1} - 10^{-\epsilon c_{ij} l_2}) \quad (80)$$

ϵ bedeutet den molaren Extinktionskoeffizienten, n_p die Molzahl der ins Röhrchen fallenden Quanten bei einer Referenzenergie E_R . Bei Verwendung von Quarzröhrchen mit flachen Böden 1 cm unterhalb der Spule, berechnen sich l_1 und l_2 wie folgt: $l_1 = 1\text{cm} + (1\text{cm} - 0.83\text{cm})/2 = 1.09\text{cm}$ und $l_2 = 1.09\text{cm} + 0.83\text{cm} = 1.92\text{cm}$ ($0.83\text{cm} = l_{Ru}$). Bei Verwendung von Probenröhrchen mit Kunststoffböden auf Spulenhöhe gilt: $l_1 = (1\text{cm} - 0.83\text{cm})/2 = 0.09\text{cm}$ und $l_2 = 0.09\text{cm} + 0.83\text{cm} = 0.92\text{cm}$. Nur in diesem Fall muss der Faktor 10^{-D_K} , die Absorption durch den Kunststoffboden, mitgenommen werden. Bei Berechnung der Radikalkonzentration im ganzen Röhrchen, die später benötigt wird, ist $l_1 = 0$ und $l_2 = l_p = 5.05\text{cm}$.

Die Konzentrationen c_{ij} in Gleichung (80) wurden iterativ

$$c_{ij} = c_o - 10^{-D_K} \frac{\sum_{l=1}^j \bar{E}_j \frac{\phi n_P}{E_R} \sum_{k=0}^i (1 - 10^{-\epsilon c_{kl} l_P})}{V_P}$$

berechnet, wobei der Faktor $\phi n_P / E_R$ durch Anpassung an den Umsatz

$$U = 10^{-D_K} \frac{\sum_{j=1}^{N_j} \bar{E}_j \frac{\phi n_P}{E_R} \sum_{i=0}^{N_i-1} (1 - 10^{-\epsilon c_{ij} l_P})}{c_o V_P} \quad (81)$$

erhalten wurde.

3.3 Bestimmung des Quantenflusses

Ist die Molzahl n_p der bei der Energie E_R ins Probenröhrchen fallenden Quanten bekannt, erlaubt Gleichung (81) auch Quantenausbeuten zu bestimmen. Dazu wurden aktinometrische Messungen sowohl mit Quarzröhrchen mit flachen Böden, als auch Röhrchen mit Kunststoffböden mit der Anordnung I durchgeführt [45-47]. Für Quarzröhrchen wurde bei einer Pulsenergie von $E_R = 160 \text{ mJ}$ $N_p = 7.3 \cdot 10^{15}$ Quanten/Puls (4.7 mJ/Puls) im Röhrchen bestimmt. Für Probenröhrchen mit Kunststoffböden wurden $N_p = 6.7 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-D_K}$ Quanten/Puls ($4.3 \cdot 10^{-D_K} \text{ mJ/Puls}$) erhalten. Bei diesen Messungen wurde das Laserlicht mit einer Glasplatte um 60.9% abgeschwächt. Maximal können bei Quarzröhrchen $N_p = 2.4 \cdot 10^{16}$ Quanten/Puls (12.0 mJ/Puls) ins Röhrchen fallen.

Mit Hilfe von Umsatzmessungen (Gleichung 81) wurde für die Photolyse von Di-t-butylketon und Methyl-t-butylketon in Toluol bei 308 nm die Quantenausbeuten absolut bestimmt. Die des p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystems wurde relativ hierzu ermittelt.

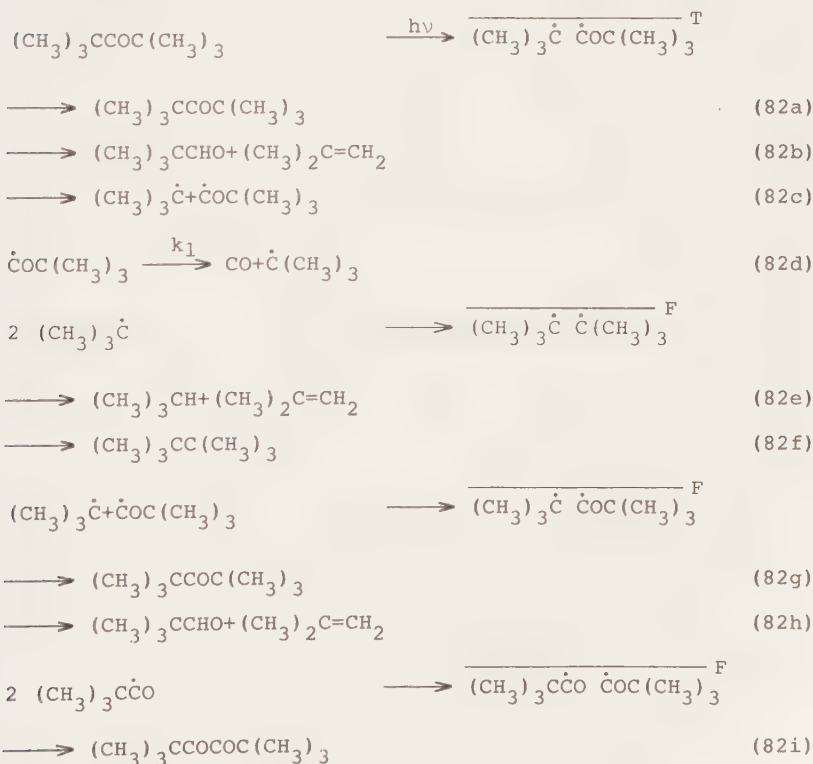
Mit Hilfe der Quantenausbeute von Di-t-butylketon wurde auch die Zahl der Quanten im Messröhrchen für die Anordnungen II und III bestimmt. Für II ergab sich bei einer Abschwächung um 89.5% und bei einer Pulsenergie von 160 mJ/Puls $N_p = 4.4 \cdot 10^{15}$ Quanten/Puls (2.8 mJ/Puls). Ohne Abschwächung erhielt man $N_p = 4.2 \cdot 10^{16}$ Quanten/Puls (26.9 mJ/Puls). Das Linsensystem von Anordnung II fokussiert das Laserlicht somit stärker als das der Anordnung I. Für die Anordnung III mit dem Lichtleiter bestimmte man ohne Abschwächung wiederum bei 160 mJ/Puls $N_p = 4.5 \cdot 10^{16}$ Quanten/Puls (29.2 mJ/Puls), also etwa gleich viel wie für die Anordnung II.

4. ERGEBNISSE

4.1 Di-t-butylketon

4.1.1 Photochemie

Abb.13 zeigt Nettoeffekt-CIDNP-Spektren für zwei verschiedene Zeiten nach der Laser-Photolyse von Di-t-butylketon in Toluol-d₈ bei (22±2)°C. Die Zuordnung der Produkte zu den Uebergängen ist in Tabelle 2 angegeben, welche auch die Produktausbeuten enthält. In früheren CIDNP-, ESR- und Produktverteilungs-Studien wurde gezeigt, dass in sauerstofffreien Lösungen und in inerten Lösungsmitteln der folgende Mechanismus gilt [22, 48-52]:



Er erklärt die Phasen der CIDNP-Effekte [22] und die beobachteten Produkte.

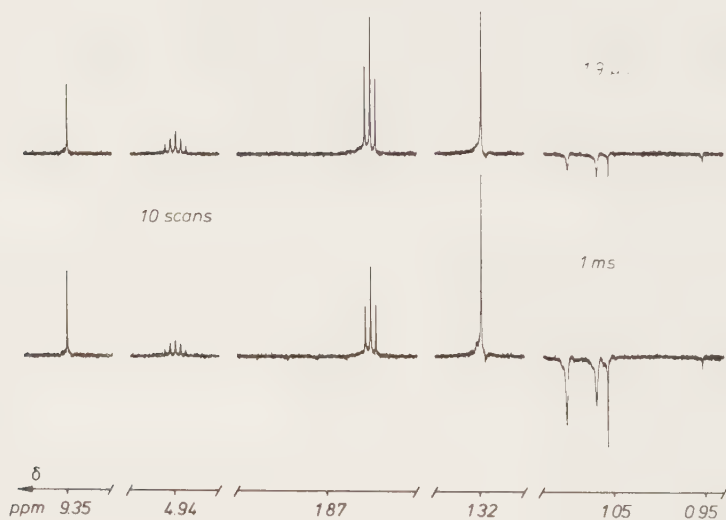


Abb.13: CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Di-t-butylketon.

TABELLE 2: CIDNP-Effekte und Produktausbeuten für
die Photolyse von Di-t-butylketon

Verbindung	Uebergänge, $\delta^a)$, CIDNP ^{b)}	Ausbeute [mM]
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$, 1.318 , A	-1.89 ^{c)} (1) ^{d)}
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	$-\text{CH}_3$, 0.953 , E $-\text{CHO}$, 9.350 , A	0.25 (2)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$, 1.822 , A $=\text{CH}_3$, 4.941 , A $-\text{J}=1.18\text{Hz}$	1.69 (3)
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	$-\text{CH}_3$, 1.088 , E $-\text{CH}$ 1.88 , E $\text{J}=6.56\text{Hz}$	1.33 (1)
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$, 1.059 , E	0.17 (1)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCOC}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$, 1.285 , A	0.07 (1)

a) in ppm, Referenz $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2$ (2.301ppm)

b) A: verstärkte Absorption, E: Emission

c) Umsatz von Di-t-Butylketon, Anfangs-Konzentration
 $c_0 = 7.2 \text{ mM}$

d) Fehler in Einheiten der letzten Stelle

Der Mechanismus erfüllt das im Abschnitt 2.3.1 angegebene Schema, wenn $R\cdot$ mit dem t-Butylradikal und $S\cdot$ mit dem Pivaloylradikal identifiziert werden. Die Grössen D_R , D_X und D_S in (49d-f) sind mit den Konzentrationen der Produkte in (82) wie folgt verknüpft: D_X ist durch die Konzentration an zurückgebildetem Di-t-butylketon D_{DTBK} , Pivalaldehyd D_{PA} und Isobuten D_{IBE}^X , das bei den Reaktionen (82b und h) gebildet wird, gegeben: $D_X = D_{DTBK} + (1/2)D_{PA} + (1/2)D_{IBE}^X$. Für D_R , das durch die Konzentrationen von Isobutan D_{IBA} , Isobuten D_{IBE}^R (82e) und Hexamethyläthan D_{HMA} gegeben ist, gilt: $D_R = (1/2)D_{IBA} + (1/2)D_{IBE}^R + D_{HMA}$. Schliesslich ist D_S durch die Konzentration des Diketons gegeben $D_S = D_{DK}$. Für die Konzentration an ungesetztem Di-t-butylketon gilt: $\Delta M - D_{DTBK} = D_X + D_R + D_S - D_{DTBK} = (1/2)D_{PA} + (1/2)D_{IBE}^X + (1/2)D_{IBA} + D_{HMA} + D_{DK}$, wobei $D_{IBE}^X = D_{IBE}^X + D_{IBE}^R$ ist. Tabelle 2 zeigt, dass sich für $\Delta M - D_{DTBK}$ aus den Produktmengen $(1.88 \pm 0.02) \text{ mM}$ ergibt, was mit der Abnahme an Di-t-butylketon (1.89 ± 0.01) gut übereinstimmt. Diese Bilanz zeigt, dass der Mechanismus vollständig ist.

Abb.13 zeigt, dass die Polarisierungen von Di-t-butylketon und Pivalaldehyd mit der Zeit praktisch konstant bleiben, die des Isobutens etwas abnimmt und die von Isobutan und Hexamethyläthan stark zunehmen. Dies ist aufgrund des angegebenen Mechanismus verständlich, wenn die Lebensdauer des Pivaloylradikals klein ist gegen die Terminationslebensdauern. Dann werden Di-t-butylketon und Pivalaldehyd praktisch nur geminat, Isobuten geminat und nichtgeminat, was die Abnahme der Polarisierung erklärt, und Isobutan und Hexamethyläthan nur nichtgeminat gebildet. Die Annahmen, dass Di-t-butylketon und Pivalaldehyd und Isobuten geminate Produkte sind und die Polarisierung in den Radikalen unmittelbar nach der geminaten Reaktion mit umgekehrten Vorzeichen gleich der Polarisierung in den geminaten Produkten ist (Gleichung 53), beweist folgende Abfangreaktion mit Tri-n-butylzinnhydrid.



Sie führt ausschliesslich zum Produkt Isobutan und verläuft mit einer Ratenkonstante $k = 1.8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [53], also genügend schnell, wenn Zinnhydrid 1 M eingesetzt wird. Abb.14 zeigt die Netto-CIDNP-Effekte 100 μs nach der Laserphotolyse von Di-t-butylketon in Toluol- d_8 mit 1 M Zinnhydrid. Man erkennt, dass die Bildung von Hexamethyläthan jetzt völlig unterdrückt wird. Die Summe der Integrale über alle Uebergänge der geminaten Produkte (Keton, Aldehyd, Isobuten) verglichen mit dem Integral über das Isobutandublett ergibt $P^G/P_O^R = -(0.99 \pm 0.06)$. Damit ist (53) mit grosser Genauigkeit erfüllt.

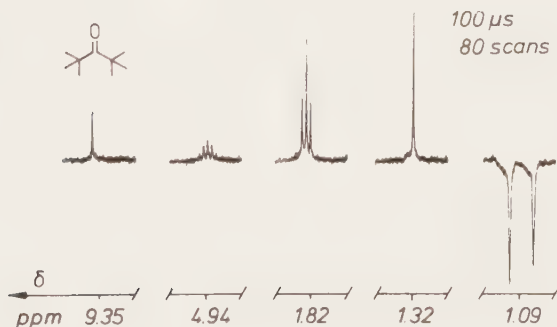


Abb.14: CIDNP-Effekte nach der Photolyse von Di-t-butylketon in Toluol- d_8 in Gegenwart von 1 M $(\text{n-but})_3\text{SnH}$.

Aus den CIDNP-Spektren lässt sich das Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnis k_D/k_C für Pivalaldehyd zu Di-*t*-butylketon unmittelbar bestimmen. Der Mechanismus verlangt, dass dieses Verhältnis zeitunabhängig sein muss, was nach Abb.15 auch gut erfüllt ist. Man findet $k_D/k_C = 2.7 \pm 0.4$. Für Isobutan und Hexamethyläthan wurde dieses Verhältnis sowohl aus den CIDNP-Spektren (s.Abb.15) zu $k_D/k_C = 8.2 \pm 0.6$ als auch aus der Produktverteilung zu $k_D/k_C = 7.9 \pm 0.6$ bestimmt. In einer früheren CW-CIDNP-Arbeit [22] wurden entsprechende Verhältnisse zu 1 und 4.8 bestimmt. Dabei mussten die CIDNP-Intensitäten mit den Kernspinrelaxationszeiten der Produkte korrigiert werden, was zu den Abweichungen von den jetzt vorliegenden Resultaten führen kann. Solche Korrekturen sind bei den zeitaufgelösten CIDNP-Messungen wegen der kurzen Delay-Zeiten ≤ 10 ms nicht notwendig. Ein anderer Grund für die Abweichungen ist eventuell darin zu suchen, dass die früheren Daten bei höherer Temperatur 26°C und in einem anderen Lösungsmittel (C_6H_6) bestimmt wurden. In [54] wurde nämlich gezeigt, dass das Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnis mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Aus Umsätzen wurde die Quantenausbeute des Zerfalls von Di-*t*-butylketon ($\epsilon = 19.9 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ in Toluol- d_8) mit Hilfe von (81) zu $\phi = 0.72 \pm 0.06$ in Übereinstimmung mit Yang ($\phi = 0.71$) [55] bestimmt.

Die Quantenausbeute ϕ_t für die Bildung an Radikalpaaren berechnet sich daraus mit Hilfe des Verhältnisses $k_D/k_C = 2.7$ und der Konzentration an Pivalaldehyd zu $\phi_t = 0.76 \pm 4.7\%$ der gespaltenen Di-*tert*-butylmoleküle reagieren somit zurück. Geminat wird sehr viel weniger Pivalaldehyd gebildet. Bei kontinuierlicher Bestrahlung von Di-*t*-butylketon bei 68°C in *n*-Dekan ohne äusseres Magnetfeld wurde nur 1.1% Pivalaldehyd gefunden [51].

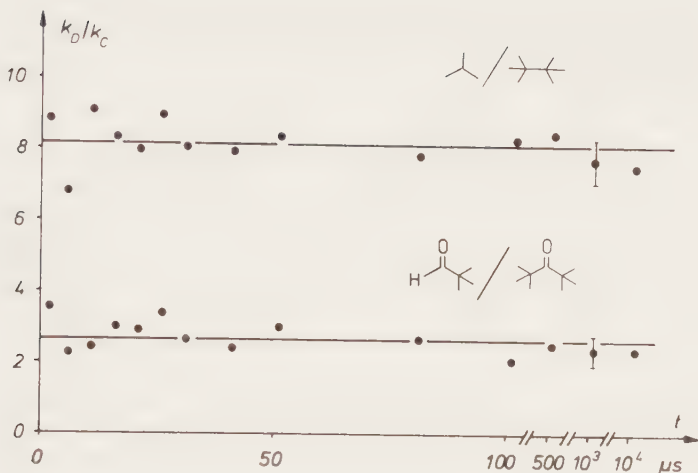


Abb.15: Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnisse für t-Butyl- und Pivaloyl-Radikalpaare.

Aus der Verteilung der Produkte D_X , D_R und D_S ist es auch möglich, die Decarbonylierungskonstante k_1 zu berechnen. Für strukturell ähnliche Radikale dürfen in guter Näherung Selbst- und Kreuzterminationskonstanten einander gleichgesetzt werden ($2k_t = 2k_t^R = 2k_t^S = k_t^X$) [56-59]. Damit erhält man durch Integration von (58) mit den Anfangsbedingungen $R(t=0) = R_0$ und $S(t=0) = S_0$

$$R(t) = R_0 (2 - e^{-k_1 t}) / (1 + t/\tau)$$

$$S(t) = S_0 e^{-k_1 t} / (1 + t/\tau), \quad (83)$$

wobei $R_O = S_O$ (51) und $\tau^{-1} = 2k_t(R_O + S_O) = 4k_t R_O$ ist. Setzt man $R(t)$ und $S(t)$ in Gleichung (63) ein, so findet man für die Produktverteilung ($t \rightarrow \infty$)

$$D_R(\infty) = \frac{1}{4} R_O \{1 + 2k_1 \tau [e^{2k_1 \tau} \text{Ei}(-2k_1 \tau) - 2e^{k_1 \tau} \text{Ei}(-k_1 \tau)]\}$$

$$D_X(\infty) = \frac{1}{2} R_O \{1 + 2k_1 \tau [e^{k_1 \tau} \text{Ei}(-k_1 \tau)] - e^{2k_1 \tau} \text{Ei}(-2k_1 \tau)\} \quad (84)$$

$$D_S(\infty) = \frac{1}{4} R_O [1 + 2k_1 \tau e^{2k_1 \tau} \text{Ei}(-2k_1 \tau)] ,$$

wobei $\text{Ei}(-x)$ das Exponentialintegral bedeutet.

Abb.16 zeigt den Verlauf der Produktverteilungen D_R , D_X und D_S in Abhängigkeit von $k_1 \tau$. Aus Tabelle 2 ergibt sich für $D_R/R_O = 0.77$, $D_X/R_O = 0.19$ und $D_S/R_O = 0.04$. Daraus bestimmt man $k_1 \tau = 2.5 \pm 0.3$. Für die Radikalkonzentration gemittelt über das ganze Probenvolumen ergab sich bei denselben Messungen aus dem Umsatz $R_O = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Die zur Berechnung der Lebensdauer τ benötigte Terminationskonstante $2k_t$ wurde mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie zu $2k_t = 4.9 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ mit einem geschätzten Fehler von $< 25\%$ bestimmt [48, 60]. Damit ergibt sich für $\tau = (4k_t R_O)^{-1} = 7.3 \text{ } \mu\text{s}$ und $k_1 = (3.5 \pm 0.5) 10^5 \text{ s}^{-1}$. k_1 ist etwas grösser, als ein aus früheren Tief-Temperatur-Daten extrapolierter Wert ($k_1 = 10^5 \text{ s}^{-1}$) [50], stimmt jedoch gut mit einem neueren ($4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) überein [61, 62].

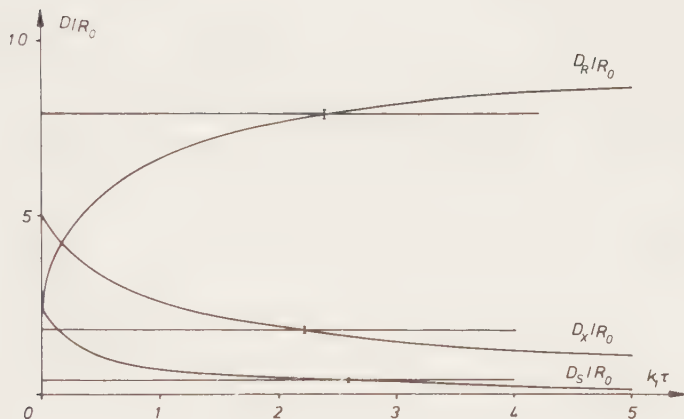


Abb.16: Produktverteilung bei der Photolyse von Di-t-butylketon.

4.1.2 Der Nettoeffekt

Die Zeitabhängigkeiten der Nettopolarisationen, die bei der Laserphotolyse von sauerstofffreien Di-t-butylketonlösungen ($7.13 \cdot 10^{-3} \text{M}$) in Toluol- d_8 entstehen, wurden sowohl mittels Bestrahlung von unten als auch durch Bestrahlung von der Seite insgesamt sechsmal bestimmt. Am Beispiel einer Messung bei Bestrahlung von unten mit der Anordnung I wird das Auswerteverfahren im folgenden erläutert.

Für die einzelnen Messpunkte bei den verschiedenen Delayzeiten t wurden Serien à 10 FID (33s) akkumuliert. Für jedes Produkt wurde die Summe der Integrale der einzelnen Signale (nur t -Butylteil) bestimmt. Die Molzahlen der bei jeder Serie gebildeten Radikale wurden aus dem Umsatz nach (80,81) ermittelt. Mit Hilfe von Gleichung (79) wurden die Nettopolarisationen P/R_O für jedes Produkt bei allen Delayzeiten t bestimmt. Diese Daten wurden mit berechneten Zeithängenigkeiten der Polarisationen verglichen: Dazu wurden die Zeitabhängigkeiten der Polarisationen P^{DR}/R_O und P^{DX}/R_O durch numerische Integration der Gleichungen (58, 66 und 67 mit 68) als Funktionen der Parameter P^G/R_O , T_1^R , γ^T , $\tau = 1/(4k_t R_O)$ und $\tau_1 = 1/k_1$ berechnet, wobei als Randbedingung $P_O^R/R_O = -P^G/R_O$ (53) verwendet wurde. Die Polarisationen der einzelnen Produkte berechnen sich daraus wie folgt: Für die Polarisationen P^{DX} und P^{DR} ausgedrückt durch die Polarisationen der Einzelprodukte gilt: $P^{DX} = P^{DTBK} + P^{PA} + P^{IBE} - \frac{8}{9}P^{IBA}$ und $P^{DR} = 2P^{IBA} + P^{HMA}$. Mit den im letzten Abschnitt angegebenen Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnissen lassen sich damit die gesuchten Polarisationen für jedes Produkt P^{DR} bzw. P^{DX} ausdrücken. Die Parameter τ_1 und τ wurden mit Hilfe der im letzten Abschnitt angegebenen Ratenkonstanten und der über alle Serien gemittelten Radikalkonzentration $R_O = 1.73 \cdot 10^{-5} M$ zu $\tau_1 = 2.9 \mu s$ und $\tau = 5.9 \mu s$ festgelegt. Die restlichen Parameter wurden durch Anpassung an die experimentellen Daten zu $P^G/R_O = 1.3 \cdot 10^{-2}$ (Tabelle 3, Spalte 4), $T_1^R = 100 \mu s$ und $\gamma^T = 2.8$ bestimmt. In Abb.17 ist das Resultat dargestellt. Die experimentellen Daten und die berechneten Kurven sind mit P^G/R_O skaliert. Die Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Daten ist offenbar befriedigend. Qualitativ lässt sich der Zeitverlauf der Nettopolarisationen wie folgt verstehen: Die Polarisation zur Zeit $t=0$ ist durch die Polarisationen der geminaten Produkte Keton, Aldehyd und Isobuten gegeben. Der anfängliche Anstieg dieser Polarisationen ist durch die

Beiträge der F-Radikalpaare $R\cdot\cdot S$ zurückzuführen. Die Polarisationen der Produkte Isobutan und Hexamethyläthan entsteht durch Uebertragung der Polarisation der Radikale nach (66). Sie wird durch die Kernspinrelaxation beeinflusst, daher wird die Grösse der Polarisationen in den Produkten Isobutan und Hexamethyläthan vermindert (vgl. Abb. 7). Der Abfall der Isobuten-Polarisation für $t \geq 5\mu s$ ist darauf zurückzuführen, dass die Polarisation in den Radikalen durch die Reaktion (82e) auf Isobuten übertragen wird (vgl. Abb. 5 und 8).

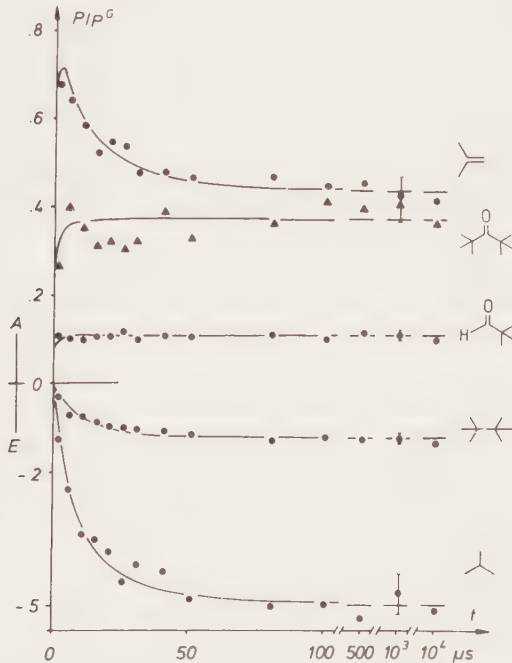


Abb. 17: Zeitabhängigkeit der Netto-CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Di-t-butylketon (Bestrahlung von unten).

Die Fehler der Parameter P^G/R_O , T_1^R und γ^T wurden wie folgt abgeschätzt: Der von P^G/R_O ist einerseits durch den Fehler der CIDNP-Integrale ($\pm 15\%$) und andererseits durch die Genauigkeit der Integrale bei der Umsatzbestimmung ($\pm 7\%$) gegeben. Der abgeschätzte Fehler dürfte damit etwa bei $\pm 25\%$ liegen, also $P^G/R_O = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$. Durch systematische Variation der Parameter T_1^R und γ^T wurden ihre Fehler abgeschätzt. Die Kernspinrelaxationszeit in den Radikalen kann im Bereich von $T_1^R = (50-300)\mu s$ variiert werden, ohne dass Abweichungen auftreten. Frühere mit der CW-Technik bestimmte Werte $T_1^R = 24 \mu s$ [63] und $T_1^R = 2200 \mu s$ [64] liegen damit weit ausserhalb der Fehlergrenze. Das Verhältnis von F-Paar zu geminater Polarisation muss wie mit derselben Methode bestimmt zwischen $\gamma^T = 2.5-3.0$ liegen.

Wie Abb.13 und Tabelle 2 zeigen, ist bei 0.953 ppm auch das Signal der t-Butylgruppe des Pivalaldehyds zu beobachten. Aus dem Verhältnis der Integrale dieses Emissionssignals und des Absorptionssignals bei 9.350 ppm gewichtet mit der Protonenzahl wurde das Verhältnis der Polarisationen $r = P^G(R)/P^G(S)$ zu $r = 38 \pm 3$ bestimmt.

Die Zeitabhängigkeit der Nettopolarisationen des Di-t-butylketonsystems wurde auch mittels Bestrahlung von der Seite (Anordnung III) bestimmt. Wie Abb.11 zeigt, werden die Radikale dann in einem begrenzten Volumen gebildet, dessen Inhalt etwa $V = (0.21 \text{ cm})^2 \cdot \pi \cdot 0.5 \text{ cm} = 6.93 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ beträgt. Mit der mittleren Molzahl an Radikalpaaren für einen Laserpuls wurden die in der zweiten Spalte von Tabelle 3 aufgeführten Radikalkonzentrationen bestimmt.

Verwendet man wieder die Ratenkonstante $2k_t = 4.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so ergeben sich die in der nächsten Spalte von Tabelle 3 angegebenen Lebensdauern. Abb.18 zeigt die Zeitabhängigkeit der Nettopolarisationen, die mit der Anordnung III ohne Abschwächung bestimmt wurde, wobei 20 Lichtpulse pro Serie verwendet wurden (Tabelle 3, 1. Zeile). Die durchgezogene Kurve wurde mit den Parametern $P^G/R_O = 0.93 \cdot 10^{-2}$, $\gamma^T = 2.8$, $T_1^R = 80 \mu\text{s}$, $k_1 = 3.0 \cdot 10^5$ und $\tau = 1.3 \mu\text{s}$ berechnet. Man erkennt, dass man damit eine weniger befriedigende Anpassung erzielt, als bei der Bestrahlung von unten. Der Wert für die geminate Polarisation P^G/R_O liegt etwas tiefer als bei der Bestrahlung von unten (Tabelle 3, Zeile 5). Wie weitere Messungen (Tabelle 3, Zeilen 2-4) zeigen, liegt dies weder an der Zahl der Lichtpulse (Verarmung) noch an der hohen Radikalkonzentration. Die Anpassungen für diese Messungen ($k_1 = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $\gamma^T = 2.8$ und $T_1^R = 80 \mu\text{s}$ wurden unverändert belassen) sind von gleicher Güte, wie diejenige in Abb.18.

Der Unterschied zwischen den Anordnungen besteht darin, dass bei der Bestrahlung von unten eine fast homogene Verteilung der Radikalkonzentration im Spulenraum vorliegt, während sie bei der seitlichen Bestrahlung stark inhomogen ist (vgl. Abb.11). Dies kann zu einer leichten Verzerrung der Zeitabhängigkeiten der Polarisationen und damit bei der Extrapolation auf den Zeitnullpunkt zu einem etwas veränderten Wert für die Anfangspolarisationen. Berücksichtigt man jedoch den absoluten Fehler von $\pm 25\%$ für P^G/R_O , so sind diese Abweichungen nicht signifikant.

In Tabelle 3, Zeile 6, ist zusätzlich der Wert für P^G/R_O angegeben, der sich aus den Untersuchungen des Multiplet-effekts (Bestrahlung von unten) ergab (s.nächster Abschnitt). Für die Diskussion der Polarisation im Abschnitt 5 wird der Mittelwert $P^G/R_O = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ verwendet, der sich aus allen Resultaten von Tabelle 3 ergibt.

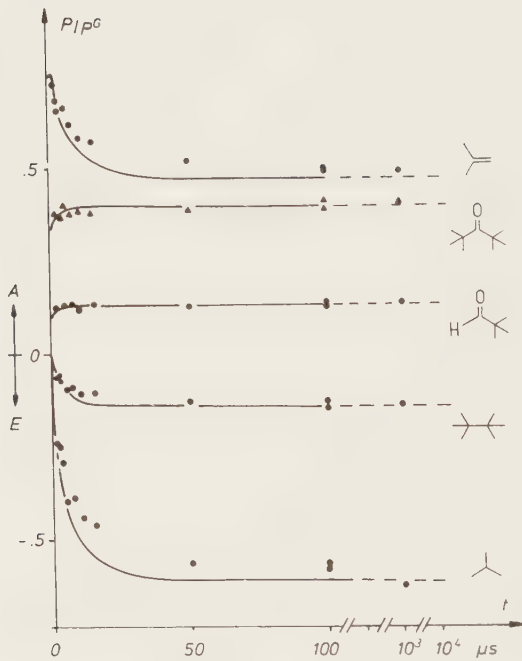


Abb.18: Zeitabhängigkeit der Netto-CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Di-*t*-butylketon (Bestrahlung von der Seite).

TABELLE 3: Geminate Polarisation bei der
Photolyse von Di-t-butylketon

Experiment	R_O	τ	P^G/R_O
Anordnung III ohne Abschwächung 20 Laserpulse pro Zeitpunkt	$8.2 \cdot 10^{-5} M$	1.3 μs	$0.93 \cdot 10^{-2}$
Anordnung III ohne Abschwächung 5 Laserpulse pro Serie	$11.0 \cdot 10^{-5}$	0.93	$0.81 \cdot 10^{-2}$
Anordnung III Abschwächungsfaktor 2.55 10 Laserpulse pro Zeitpunkt	$4.0 \cdot 10^{-5}$	2.6	$0.98 \cdot 10^{-2}$
Anordnung III Abschwächungsfaktor 7.52 30 Laserpulse pro Serie	$1.6 \cdot 10^{-5}$	6.4	$0.91 \cdot 10^{-2}$
Anordnung I Abschwächungsfaktor 2.55 10 Laserpulse pro Zeitpunkt	$1.7 \cdot 10^{-5}$	5.9	$1.30 \cdot 10^{-2}$
Anordnung II Abschwächungsfaktor 9.52 150 Laserpulse pro Zeitpunkt	$1.4 \cdot 10^5$	7.5	$1.30 \cdot 10^{-2}$

4.1.3 Der Multipleteffekt

Im Abschnitt 2.1 (Gleichung 5 und 6) wurde gezeigt, dass sich Netto- und Multipleteffekt durch Addition und Subtraktion zweier Spektren trennen lassen, die mit den Pulswinkeln α und $\pi-\alpha$ aufgenommen werden. In Abb.19 ist dieses Verfahren verifiziert.

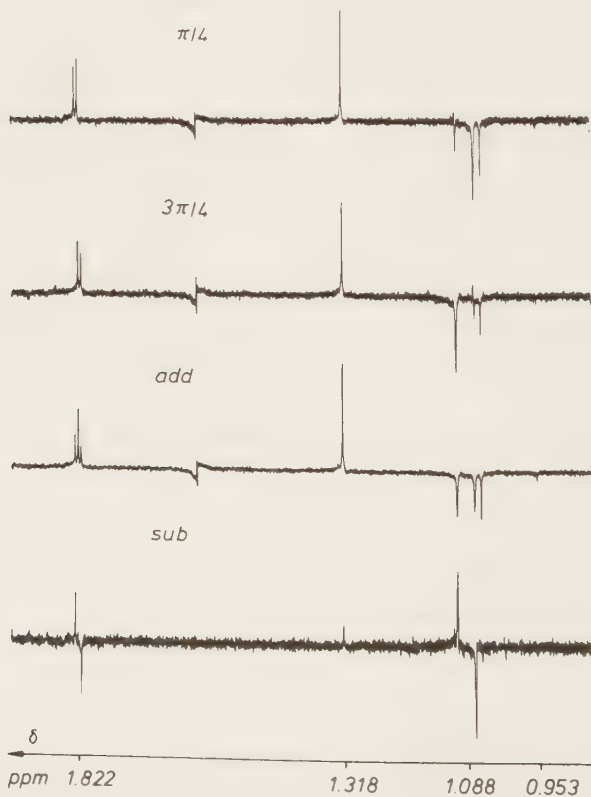


Abb.19: Trennung von Netto- und Multiplet-CIDNP-Effekten nach der Laserphotolyse von Di-t-butylketon.

Die beiden oberen Spuren zeigen Spektren, die bei der Photo-lyse von Di-t-butylketon mit den Pulswinkeln 45° und 135° und 1 ms nach dem Laserpuls aufgenommen wurden. Addition liefert den Nettoeffekt, Subtraktion ergibt den Multiplet-effekt. Bei 1.822 ppm liegt das Triplett von Isobuten ($(\text{CH}_3)_3\text{C} = \text{CH}_2$), bei 1.088 ppm das Dublett von Isobutan ($(\text{CH}_3)_3\text{CH}$). Im Multipleteffektspektrum verschwindet das Integral über diese Gruppen. Infolge geringer Inhomogenitäten des B_1 -Feldes hebt sich das Signal von Di-t-butylketon (1.318 ppm) nicht vollständig weg. Sein Integral ist jedoch exakt gleich Null.

Nach Abschnitt 2.1 sollte sich für ein AX_{N-1} -System das Verhältnis von Netto- zu Multipleteffekt mit dem Cosinus des Pulswinkels ändern. Durch Abb.20 wird diese Voraussage für das Isobutandublett bestätigt.



Abb.20: Verhältnis von Multiplet- zu Nettoeffekt des Isobutandubletts in Abhängigkeit des Pulswinkels α . Für jeden Winkel wurden zehn Spektren mit $\alpha=\pi/4$ und $\alpha=3\pi/4$ akkumuliert.

Die entsprechenden Messungen wurden mit der Additions-/Subtraktionssequenz 1 ms nach dem Laserpuls durchgeführt.

Abb.21 und 22 zeigen die Zeitabhängigkeiten der Netto- und Multipleteffekte. Bestrahlt (von unten, mit Anordnung II, Abschwächung mit Glasplatte um Faktor 9.52) wurden $7.18 \cdot 10^{-3}$ M sauerstofffreie Lösungen von Di-t-butylketon in Toluol- d_8 bei 308 nm und 22° C. Für Delay-Zeiten grösser gleich 20 μ s wurde die Additions-/Subtraktionssequenz mit den Pulswinkeln $\pi/4$ (1.31 μ s) und $3\pi/4$ angewandt. Abwechselnd wurden pro Messpunkt je 75 Spektren mit 45° und 135° aufgenommen. Für kurze Delay-Zeiten (≤ 20 μ s) kann wegen der langen Dauer des $3\pi/4$ -Pulses (3.93 μ s) nicht mehr mit dem Additions-/Subtraktionsverfahren gearbeitet werden.

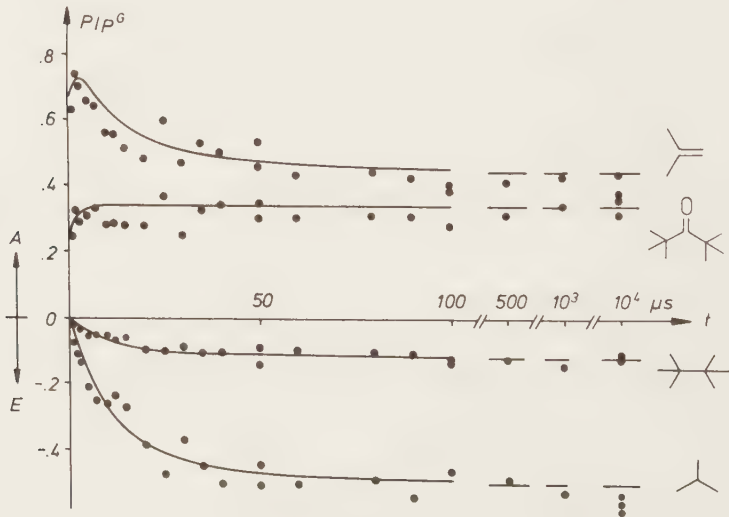


Abb.21: Zeitabhängigkeit der Netto-CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Di-t-butylketon.

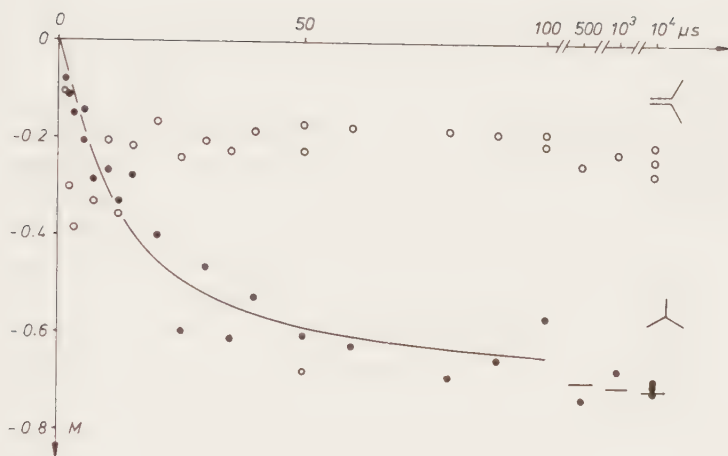


Abb.22: Zeitabhängigkeit der CIDNP-Multipleteffekte.

Statt dessen wurden 150 Spektren mit $\pi/4$ -Pulsen aufgesammelt und Netto- und Multipleteffekt aus den Integralen der Einzellinien des Dubletts und Triplets bestimmt. Die bestmögliche Anpassung an die experimentell bestimmte Zeitabhängigkeit des Nettoeffekts (Abb.21) erhält man mit den Parametern $P^G/R_O = 1.3 \cdot 10^{-2}$, $\gamma^T = 2.8$, $T_1^R = 120 \mu s$, $\tau = 7.5 \cdot 10^{-6} s$ und $k_1 = 3 \cdot 10^5 s^{-1}$, wobei $\tau = (4k_t R_O)^{-1}$ aus der Radikalkonzentration $(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} M$ und der Ratenkonstante $2k_t = (4.9 \pm 0.7) \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ berechnet wurde. Selbstverständlich wurde bei der Bestimmung von P^G/R_O berücksichtigt, dass der Nettoeffekt vom Sinus des Pulswinkels α abhängt (Gleichung 3). Die Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnisse von t-Butyl-/t-Butylradikalen und t-Butyl-/Pivaloylradikalen wurden zu $k_D/k_C = 8.8$ und $k_D/k_C = 2.9$ bestimmt. Alle Parameter sind somit in guter

Uebereinstimmung mit den im Abschnitt 4.1.2 angegebenen Daten. Der Multipleteffekt von Isobutan und Isobuten wird hauptsächlich bei der Reaktion zweier t-Butylradikale (Gleichung 82e) gebildet. Zusätzlich ergibt sich Isobuten bei der Reaktion eines t-Butyl- mit einem Pivaloylradikal (Gleichungen 82b und h). Die Multipleteffekte beider Produkte zeigen die erwarteten Phasen A/E [22]. Betrachtet man die Zeitabhängigkeiten ihrer Multipleteffekte (Abb.22, ausgefüllte Punkte für Isobutan, offene Punkte für Isobuten), so erkennt man, dass Isobuten anfänglich eine kleine, Isobutan dagegen keine Polarisation zeigt. Dies ist verständlich, da Isobutan nur nichtgeminat, Isobuten dagegen auch geminat gebildet wird. In Abschnitt 2.3.4 wurde gezeigt, dass die Zeitentwicklung der Multipletpolarisation für Produkte, deren koppelnde Protonen nur von einem Radikal des Paares stammen, von der Multipletpolarisation in den Radikalen und damit von der Kernspinrelaxationszeit in den Radikalen abhängig ist. Wie Abb.22 zeigt, fällt die Multipletpolarisation des Isobuten anfänglich wegen der Reaktion (82e) ab und steigt anschliessend wieder an, da die Multipletpolarisation der Radikale im Produkt erscheint. Infolge der Kernspinrelaxation in den Radikalen erreicht sie jedoch nicht den Wert Null. Für längere Zeiten scheint sie wieder etwas abzufallen, was wegen der ständigen Bildung von Polarisation möglich ist. Somit verhält sich die Multipletpolarisation ähnlich wie die Nettopolarisation des Isobutens (Abb.21). Wegen der geringen Grösse des Isobutenmultipleteffekts (in Abb.22 in gleichen Einheiten wie dieser des Isobutans aufgetragen) und wegen seiner verwickelten Zeitabhängigkeit (vgl.Gleichung 72) wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet.

Für Isobutan dagegen gibt es keinen Multipleteffekt in den Radikalen, da das koppelnde Proton vom andern Radikal des Paares stammt. Seine Multipletpolarisation ist damit

unabhängig von der Kernspinrelaxation in den Radikalen. Wie Gleichung (71) zeigt, folgt die Zeitentwicklung der Multipletpolarisation der Produktbildungsrate an Isobutan. Berücksichtigt man, dass die Bildung von Isobutan in einem bestimmten Kernspinzustand von den Kernspinzuständen in den beiden t-Butylradikalen abhängt, so ergibt sich mit Gleichung (71)

$$\dot{M}_{IBA} = \text{sign}(J) k_t \frac{k_D}{k_D + k_C} f_M R^2 = \text{sign}(J) \dot{D}_{IBA} f_M, \quad (85)$$

wobei für R Gleichung (83) gilt und f_M durch

$$f_M = \frac{\sum_{i=9/2}^{-7/2} e_i U_i \sum_{k=9/2}^{-9/2} \frac{k}{N_R} e_k [F_{i,k}(F) - F_{i-1,k}(F) - F_{i,-k}(F) + F_{i-1,-k}(F)]}{\sum_{i=9/2}^{-9/2} \sum_{k=9/2}^{-9/2} e_i e_k F_{i,k}(F)}$$

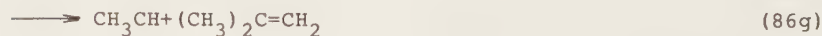
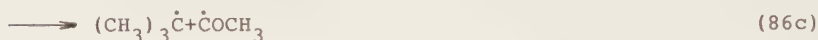
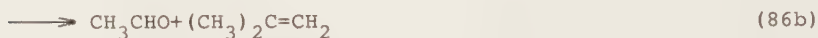
gegeben ist, N_R bedeutet die Zahl der Protonen im t-Butylradikal, $e_i = N_R! / [(N_R/2 - i)! (N_R/2 + i)!]$ den Entartungsgrad und $U_i = N_R/2 + i$ die Zahl der möglichen Uebergänge.

Gleichung (85) zeigt, dass f_M unmittelbar bestimmt werden kann, wenn man für lange Reaktionszeiten (10 ms) den Multipleteffekt des Isobutans, genommen als Differenz der beiden Linienintensitäten des Dubletts, mit der Polarisation des gebildeten Isobutans im thermischen Gleichgewicht vergleicht. Das Experiment ergab $f_M = -(7.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ als Anpassparameter in Gleichung (85) bleiben die Lebensdauer τ und die Decarbonylierungskonstante k_1 . Gleichung (85) wurde numerisch integriert und an die experimentellen Daten angepasst (durchgezogene Kurve in Abb.22). In guter Uebereinstimmung mit den Daten, die aus der Nettopolarisation bestimmt wurden, findet man $\tau = (8.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $k_1 = (3 \pm 0.7) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

4.2 Methyl-t-butylketon

4.2.1 Photochemie

Die bei der Laserphotolyse (308 nm, 22°C) von Methyl-t-butylketon $((\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3)$ in Toluol- d_8 beobachteten Nettoeffekte sind in Abb.23 dargestellt, und ihre Zuordnungen und Produktausbeuten finden sich in Tabelle 4. Der bereits in früheren Arbeiten [22,49,55,65] vorgeschlagene Mechanismus



vermag die CIDNP-Phasen und die beobachteten Produkte zwangslos zu erklären. Im Unterschied zu Di-t-butylketon verläuft

die Decarboxylierung des Acetylradikals verglichen mit den Terminationsraten langsam [66]. Abb.23 zeigt die Nettoeffekte 1.9 μ s und 1 ms nach der Laserphotolyse. Das zeitliche Verhalten der entsprechenden Signale ist ähnlich wie beim Di-t-butylketonsystem. Die Polarisationen des Ketons und Aldehyds ändern sich kaum, die von Isobutan und Hexamethyläthan nehmen zu und die des Isobuten nimmt ab. Die erwarteten Unterschiede zum Di-t-butylketonsystem infolge der fehlenden Decarboxylierung, nämlich ein ausgeprägteres Maximum der Isobutenpolarisation und ein stärkeres Ansteigen der Keton- und Aldehydpolarisation, werden sich erst aus der vollständigen Zeitabhängigkeit zeigen.

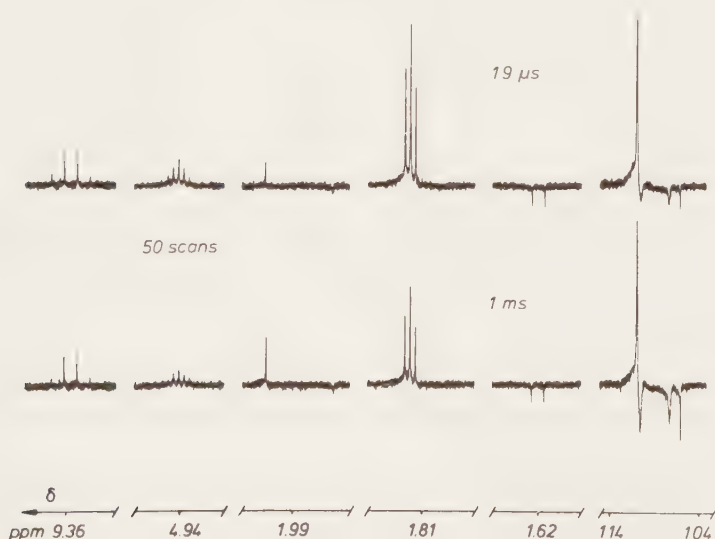


Abb.23: CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Methyl-t-butylketon.

TABELLE 4: CIDNP-Effekte und Produktausbeuten
bei der Photolyse von Methyl-t-butylketon

Verbindung	Uebergänge, ^{a)} , CIDNP ^{b)}	Ausbeute [mM]
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1.107 , A $-\text{CH}_3$, 1.943 , E	-2.48 ^{c)} (1) ^{d)}
CH_3CHO	$-\text{CH}_3$, 1.617 , E $-\text{CHO}$, 9.353 , A $J=2.84\text{Hz}$	0.78 (1)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$, 1.822 , A $=\text{CH}_2$, 4.941 , A $J=1.18\text{Hz}$	1.37 (3)
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	$-\text{CH}_3$, 1.088 , E $J=6.56\text{Hz}$	0.78 (5)
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$, 1.059 , E	0.11 (1)
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	$-\text{CH}_3$, 2.018 , A	0.59 (9)

a) in ppm, Referenz $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2$ (2.301ppm)

b) A: verstärkte Absorption, E: Emission

c) Umsatz von Methyl-t-butylketon, anfängliche Konzentration
9.9 mM

d) Fehler in Einheiten der letzten Stelle

In Abb.24 ist das Ergebnis eines Abfangexperiments mit Tri-n-butylzinnhydrid dargestellt. Man erkennt, dass ausser den geminaten Produkten nur Isobutan gebildet wird. Die Spinerhaltungsrelation (53) ist wie beim Di-t-butylketonsystem gut erfüllt: $P^G/P_O^R = -0.99 \pm 0.06$.

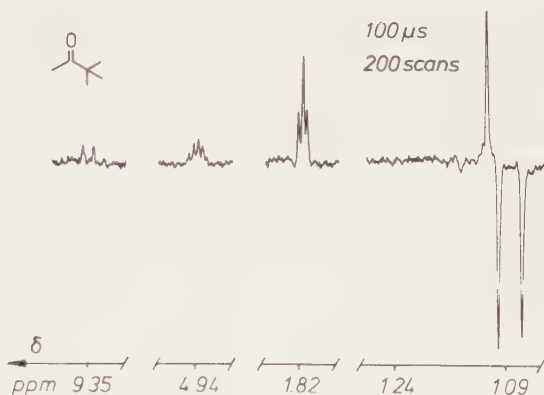


Abb.24: CIDNP-Effekte nach der Photolyse von Methyl-t-butylketon in Toluol- d_8 in Gegenwart von 1 M (n-but) $_3$ SnH.

Die Produktanalyse ergibt, dass (2.37 ± 0.10) mM der umgesetzten t-Butylgruppen (2.48 mM) wiedergefunden werden. Die Bilanz für die Acetylgruppen 1.96 mM ist dagegen weit weniger befriedigend. Es konnten aber keine weiteren Produkte nachgewiesen werden. Die Quantenausbeute wurde mit einer $9.89 \cdot 10^{-3}$ M sauerstofffreien Lösung von Methyl-t-butylketon in Toluol- d_8 ($\epsilon(308 \text{ nm}) = 12.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu $\phi = 0.74 \pm 0.06$ bestimmt. Sie ist kleiner als der Wert von Yang und Feit in n-Hexan $\phi = 0.53$ [52], aber sehr ähnlich zu der von Di-t-butylketon.

In Abb.25 sind die Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnisse für t-Butyl-/Acetylradikale (86b) $k_D/k_C = (2.0 \pm 0.2)$ und t-Butyl-/t-Butylradikale $k_D/k_C = (7.2 \pm 1.2)$ dargestellt. In guter Uebereinstimmung findet man für das letztere aus den Produktausbeuten $k_D/k_C = (7.2 \pm 1.2)$. Innerhalb der Fehlergrenze erhält man also auch denselben Wert wie für das Di-t-butylketonsystem. Das früher mit der CW-Technik indirekt bestimmte Verhältnis für das t-Butyl/Acetylpaar $k_D/k_C = 0.7$ scheint eindeutig zu tief [22]. Mit diesem aus dem zeitaufgelösten Experiment ermittelten Verhältnis und der Ausbeute an Acetaldehyd berechnet sich der Anteil an zurückgebildetem Keton zu 0.39 mM, was bedeutet, dass etwa 13.5% der gespaltenen Ketonmoleküle zurückgebildet werden. Die totale Quantenausbeute ergibt sich zu $\phi_t = 0.84 \pm 0.06$.

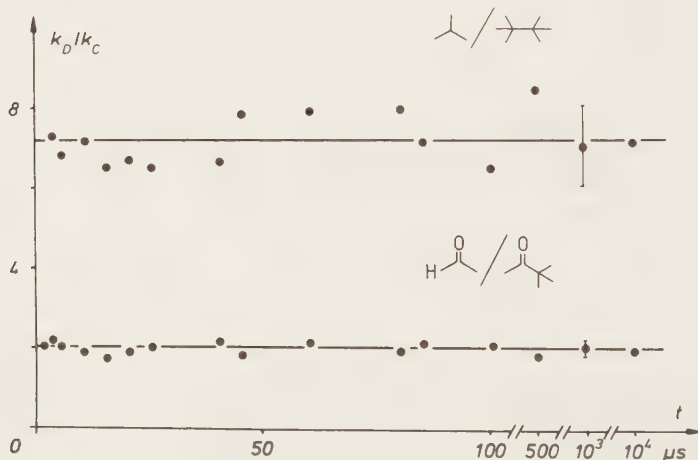


Abb.25: Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnisse für t-Butyl- und Acetyl-Radikalpaare.

4.2.2 Der Nettoeffekt

Abb.26 zeigt die Zeitabhängigkeit der Nettoeffekte für die t-Butylprotonen des Methyl-t-butylketonsystems. Bestrahlt wurden mit der Anordnung I $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ sauerstofffreie Lösungen, wobei anstatt der Quarzröhrchen mit flachen Böden solche mit Kunststoffböden verwendet wurden. Bestrahlt wurde jedes Röhrchen (insgesamt 9) mit Serien von 50 Laserpulsen bis zu einem maximalen Umsatz von 25%. Jeder Messpunkt in Abb.26 ist der Mittelwert von mindestens 2 Messwerten.

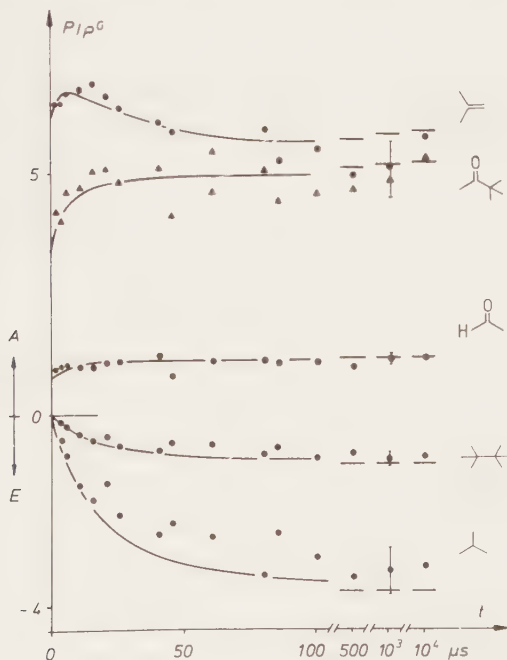


Abb.26: Zeitabhängigkeit der Netto-CIDNP-Effekte nach der Laserphotolyse von Methyl-t-butylketon.

Abb.26 zeigt, dass das Maximum der Isobutenpolarisation wegen der fehlenden Decarboxylierung ausgeprägter ist, als im Falle des Di-t-butylketons. Um die Zahl der freien Parameter bei der Anpassung an die experimentellen Daten zu reduzieren, wurde die Ratenkonstante $2k_t$ mittels zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie unter der Annahme gleicher Terminationskonstanten von t-Butyl und Acetyl bestimmt. In Übereinstimmung mit den Resultaten für das Di-t-butylketonsystem (Abschnitt 4.1.2) findet man $2k_t = 5.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die Abstraktionskonstante von Toluol- h_8 $8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit der mittleren Radikalkonzentration $R_0 = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, die infolge der Laserenergieschwankungen für die einzelnen Messpunkte zwischen $0.8 \cdot 10^{-5}$ - $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ variiert, ergibt sich, wenn man dieselbe Terminationskonstante wie für das Di-t-butylketonsystem ($2k_t = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) benutzt, für die Lebensdauer $\tau = 1/(4k_t R_0) = 10 \text{ } \mu\text{s}$. Für die verbleibenden Parameter erhält man bei der Anpassung an die experimentellen Daten (durchgezogene Kurve in Abb.26) $P^G/R_0 = (0.95 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$, $\gamma^T = 2.8$ und $T_1^R = 100 \text{ } \mu\text{s}$. Bis auf merkbare Abweichungen für das Isobutansignal erreicht man mit dem benutzten Modell wiederum eine befriedigende Übereinstimmung, und zwar mit denselben Werten für die Parameter γ^T und T_1^R , wie sie für das Di-t-butylketonsystem benutzt wurden.

Da das Acetylradikal nicht decarboxyliert ($k_1=0$), ist die Konzentration an t-Butylradikalen $R\cdot$ zu jedem Zeitpunkt gleich der Konzentration an Acetylradikalen $S\cdot$. Aus (67) folgt damit unmittelbar $\dot{P}^{DX} - \dot{P}^{DR} = 2k_t RS\beta$. Durch Integration erhält man $P^G + P^{DX}(t) - P^{DR}(t) = P^G \{1 + \gamma^T t / [2\tau / (1 + t/\tau)]\}$, also ein Ausdruck, der unabhängig von der Kernspinrelaxationszeit T_1^R in den Radikalen ist. Im Abschnitt 4.1.2 wurde angegeben, wie sich die Polarisationen P^{DX} und P^{DR} aus den Polarisationen der Einzelprodukte zusammensetzt. Es ergibt sich:

$$P^G + P^{DX} - P^{DR} = P^{DTBK} + P^{AA} + P^{IBE} - \frac{8}{9} P^{IBA} - P^{HMA} - 2P^{IBA}.$$

In Abb.27 ist diese experimentell zugängliche Grösse in relativen Einheiten in Abhängigkeit von den Delay-Zeiten aufgetragen. Die beste Anpassung liefert $\gamma^T = 2.8 \pm 1.3$, $\tau = (7.0 \pm 3.7) \mu s$ und $P^G = 68 \pm 19$, was $P^G/R_O = (0.85 \pm 0.24)$ entspricht. Leider sind die experimentellen Daten wegen der Addition der einzelnen Polarisierungen und damit die Parameter mit einem beträchtlichen Fehler behaftet. Die weiter oben angegebenen Werte, insbesondere γ^T , werden jedoch bestätigt.

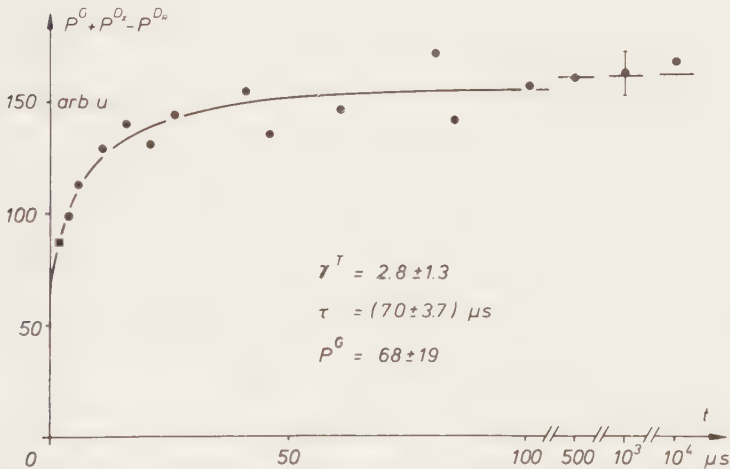


Abb.27: Bestimmung von γ^T aus CIDNP-Intensitäten.

In Abb.28 ist der Einfluss der Kernspinrelaxationszeit T_1^R in den Radikalen auf die Isobutenpolarisation dargestellt. Es sind die Grenzwerte eingetragen, die für das Di-t-butylketonsystem bestimmt wurden. Abb.28 zeigt, dass für das Methyl-t-butylketonsystem die Kernspinrelaxationszeit in

einem eher kleineren Bereich variiert werden kann, als im Falle des Di-t-butylketons.

Schliesslich wurde auch für Methyl-t-butylketon das Verhältnis r der Polarisationen, die im t-Butylteil (R) und im Acetylteil (S) gebildet werden, aus den Acetaldehydpolarisationen bestimmt. Man findet $r = P^G(R)/P^G(S) = -(25 \pm 2)$.

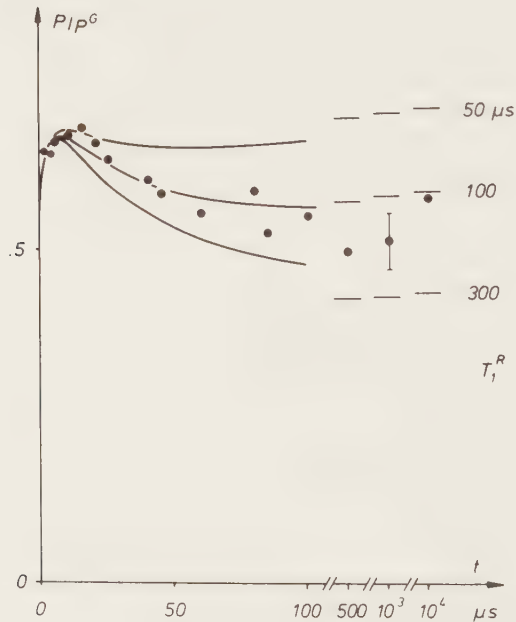


Abb.28: Zeitabhängigkeit der Isobutenpolarisation nach der Laserphotolyse für Methyl-t-butylketon. Berechnete Kurven für verschiedene T_1^R -Werte.

4.3 p-Cresyl-p-chlorbenzoat

Die photochemisch induzierte Umlagerung von Arylestern (Photo-Fries-Umlagerung) wurde im Jahre 1960 von Anderson und Reese gefunden [67]. Ein einfaches Beispiel ist die Umlagerung von Phenylacetat ($C_6H_5OCOCH_3$) zu den Umlagerungsprodukten o- und p- Hydroxyacetophenon (o-, p- $CH_3COC_6H_5OH$) und zu Phenol (C_6H_5OH). Danach sind verschiedene Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus erschienen [23,68-77].

Die Fragen, die sich dabei stellten, betrafen die Natur des reaktiven, angeregten Zustandes und die Art der Umlagerung. Vorgeschlagen wurden einerseits ein rein radikalischer Mechanismus [68] und andererseits ein konzertierter Mechanismus, der die Bildung der Umlagerungsprodukte erklärt, wobei aber zur Erklärung des gebildeten Phenols ein zusätzlicher radikalischer Weg postuliert wurde [71]. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengestellt. Kalmus und Hercules haben festgestellt, dass Phenylacetat weder fluoresziert noch phosphoresziert [76]. Andere Autoren [71-73] haben gezeigt, dass weder Triplett-Quencher noch Triplett-Sensitizer Eduktabnahme und Produktverteilung beeinflussen. Die fehlende Fluoreszenz erklären Kalmus und Hercules damit, dass nach der Anregung sowohl Spaltung der Esterbindung erfolgt, als auch strahlungslose Desaktivierung stattfindet. Dazu vergleichen sie die Fluoreszenzintensitäten der Verbindungen Phenol, 2,6-Dimethylanisol, Phenyläther, Allylphenyläther und Phenylacetat mit ihrer photochemischen Aktivität. Sie finden, dass bei etwa gleicher Intensität der langwelligsten Absorptionsbanden, die Intensität der Fluoreszenz in dieser Reihe abnimmt, die relativen photochemischen Ausbeuten hingegen zunehmen, d.h., die beiden Desaktivierungswege konkurrenzieren sich. Weiter haben sie festgestellt, dass die Produktausbeuten bei der Photolyse von Phenylacetat nicht von Wellenlängen

abhängen. Aus diesen Beobachtungen schliessen die Autoren, dass die Photo-Fries-Umlagerung aus dem tiefsten angeregten Singulettzustand erfolgt. Dieses Ergebnis wird durch die bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Lösung beobachteten CIDNP-Effekte gestützt [23]. Das Auftreten der CIDNP ist zugleich auch Beweis für das Auftreten von Radikalpaaren. Meyer und Hammond [74] haben Phenylacetat in der Gasphase mit Isobutan als Trägergas photolysiert. Dabei haben sie vor allem Phenol gefunden, das durch die Reaktion des Phenoxyradikals mit Isobutan entstehen soll. Umlagerungsprodukte, die man bei einem konzertierten Mechanismus erwartet, fehlen vollständig. Dass die Bildung von Phenol erst nach der Trennung der Radikalpaare erfolgt, zeigen Experimente von Coppinger und Bell [70], die Arylester in Polyäthylenmatrizen bestrahlt haben. Sie finden nur Umlagerungsprodukte. Zudem wurde festgestellt, dass die Phenolbildung, viskositätsabhängig ist [76]. Alle Resultate sind mit einem radikalischen Mechanismus verträglich. Auch die nahezu viskositätsunabhängige Bildung des o-Produkts, die zum konzertierten Mechanismus Anlass gegeben hat, ist verständlich, da man bei einer Singulettreaktion erwartet, dass ein wesentlicher Teil der Umlagerungsprodukte geminat gebildet wird. Das Auftreten von Phenoxyradikalen ist ausserdem in Blitzlicht- und Laserphotolyse-Experimenten mittels UV-Detektion [76, 78] und spontaner Ramanspektroskopie [77] direkt bewiesen worden.

In dieser Arbeit wurde mittels ESR-Spektroskopie neben dem Phenoxyradikal auch das Acylradikal nachgewiesen. In Abb.29 ist das ESR-Spektrum dargestellt, das man bei der Photolyse einer 0.01 M p-Cresyl-p-chlorbenzoat-Lösung in Acetonitril (mit Helium entgast) erhält. Es zeigt ein Quartett ($A(-CH_3) = 12.0$ G) von einem Triplett ($A(\text{ortho}) = 6.5$ G) von einem Triplett ($A(\text{meta}) = 1.6$ G) das dem p-Methylphenoxyradikal zuzuordnen ist und zusätzlich das Triplett

des p-Chlor-benzoylradikals (1.3 G).

Die CIDNP-Experimente wurden ebenfalls in Acetonitril mit der Anordnung III bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bei 308 nm beträgt der Extinktionskoeffizient in Deuteroacetonitril $45.2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei dieser Wellenlänge wurde eine Quantenausbeute von $\phi = 0.20 \pm 0.02$ abgeschätzt. Bellus et al. haben für 4-Methyl-phenyl-benzoat in Aethanol einen ähnlichen Wert von $\phi = 0.261 \pm 0.033$ gefunden [79].

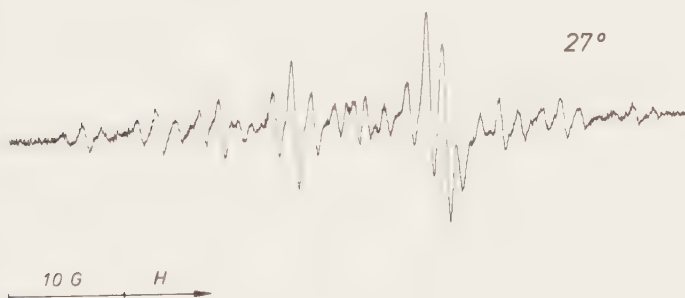


Abb.29: ESR-Spektrum bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril- h_3 .

Abb.30 und 31 zeigen CIDNP-Spektren nach der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril ($c_0 = 0.0127 \text{ M}$), 1 μs und 100 μs nach den Laserpulsen. In Abb.30 ist der Bereich der Methylresonanzen, in Abb.31 sind die Uebergänge der aromatischen Protonen dargestellt. Die erste Spur in beiden Abbildungen zeigt das Spektrum der Eduktlösung. Neben den Uebergängen des p-Cresyl-p-chlorbenzoats (vgl. Tabelle 5) findet man Signale des Acetonitrils (CHD_2CN , 1.95 ppm), des darin enthaltenen Wassers (2.17 ppm) und

einer unbekannten Verunreinigung (2.10 ppm), die ebenfalls aus dem Acetonitril stammt. Zur Aufnahme der CIDNP-Spektren wurden 60 FID (6 Serien à 10 Laserpulsen) akkumuliert. Der Umsatz der einzelnen Proben lag zwischen 4 und 9%.

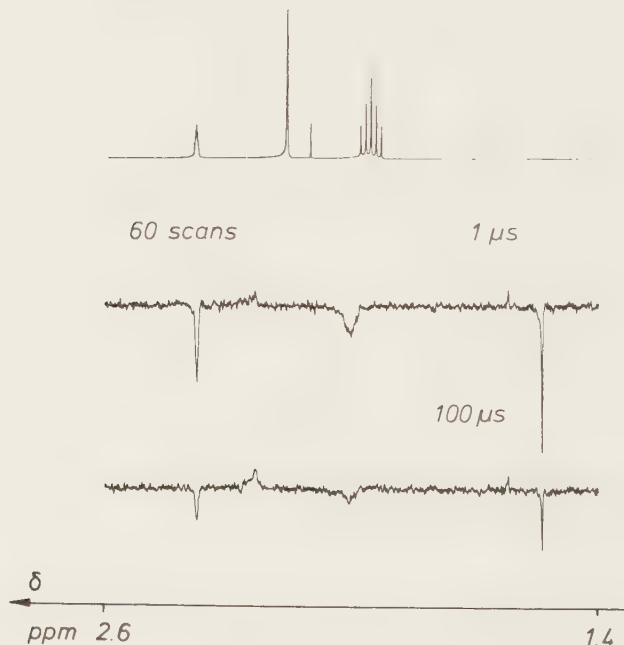


Abb.30: CIDNP-Effekte bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril- d_3 . Resonanzen der Methylprotonen.

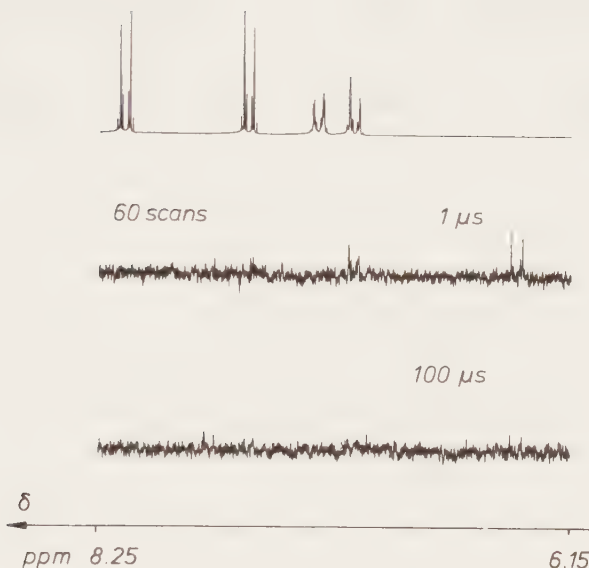


Abb.31: CIDNP-Effekte bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril- d_3 . Resonanzen der aromatischen Protonen.

Im Schema 2 finden sich die Reaktionen des p-Cresyl-p-chlorbenzoat, die die beobachteten CIDNP-Effekte und die nachgewiesenen Produkte erklären (vgl. auch Tabelle 5). In Abb.30 (2. Spur) sind neben dem polarisierten Edukt zwei weitere auffällige Emissionslinien zu erkennen. Das Signal bei 1.996 ppm ist zweifelsfrei dem nicht umgelagerten o-Addukt 2 zuzuordnen, denn wenn Spektren in demselben Bereich mit leicht sauren oder basischen Proben aufgenommen werden, erscheint anstelle des Signals bei 1.996 ppm ein neues Signal bei 2.25 ppm, das dem

TABELLE 5: CIDNP-Effekte und Produktausbeuten bei der
Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat

Verbindung	Uebergänge	$\delta^a)$, CIDNP ^{b)}	Ausbeute ^{c)}
1	p-Methyl	2.374 E	
	o-Cresyl	7.13 A	
	m-Cresyl	7.28 -	
	o-Benzoyl	8.15 -	
	m-Benzoyl	7.59 -	
2	p-Methyl	1.996 E	(39±4) %
3	p-Methyl	2.250 E	
	o-Cresyl	6.97 A	
	m-Cresyl	7.40 -	
	o-Benzoyl	7.68 -	
4	m-Benzoyl	7.57 -	
	p-Methyl	1.537 E	(7±3) %
	o-Cresyl	6.395 A	
		J=10.5Hz	(6±3) %
	o-Benzoyl	7.96 -	
5	m-Benzoyl	7.61 -	
	p-Methyl	2.232 A	(8±3) %
6	o-Cresyl	6.70 E	
	m-Cresyl	7.02 -	

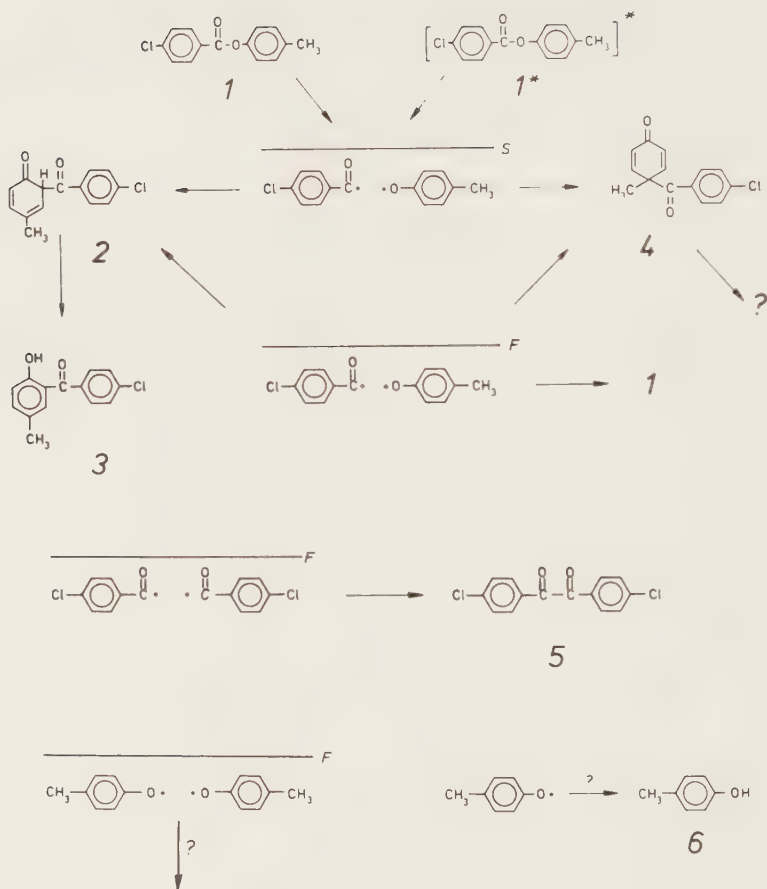
a) in ppm, Referenz CHD₂CN (1.95)

b) A: verstärkte Absorption, E: Emission

c) Ausbeuten mit 4 verschiedenen Proben bestimmt, Anfangskonzentrationen etwa $1.2 \cdot 10^{-2}$ M, maximaler Umsatz 7%, Ausbeuten auf Umsatz bezogen.

p'-Chlorbenzoyl-p-cresol 3 zuzuordnen ist (Abb.32), das durch Umlagerung von 2 entsteht. Dies bedeutet, dass die Umlagerung in reinem Acetonitril länger als 100 μ s dauert. Kalmus und Hercules haben für Phenylacetat in Hexan die Umlagerungsrate zu 1.25 s^{-1} bestimmt.

Das Emissionssignal bei 1.537 ppm ist mit grosser Wahrscheinlichkeit dem p-Addukt zuzuordnen. Patel und Schuster [80] beschreiben das NMR-Spektrum einer verwandten Verbindung, die anstelle der Benzoylgruppe eine CCl_3 -Gruppe trägt. Sie finden für die Methylgruppe eine chemische Verschiebung von 1.68 ppm und für die 4 Ringprotonen ein AB-Quartett bei 6.71 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 11 Hz. Da infolge der kleinen Hyperfeinkopplungskonstante der m-Protonen nur die o-Protonen Polarisierung tragen, beobachtet man im CIDNP-Spektrum (Abb.31) anstelle des Quartetts nur ein Dublett bei 6.395 ppm mit einer Kopplungskonstante von 10.5 Hz. Ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich um das p-Addukt handelt, ergibt sich aus Experimenten zu der Reaktion in stark saurem Milieu. In diesem Fall kann das p-Addukt im CIDNP-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Vermutlich läuft unter diesen Bedingungen die bekannte Dienon-Phenol-Umlagerung [81] sehr schnell ab. Dieselbe Reaktion scheint auch, zwar sehr viel langsamer, in neutralem Milieu abzulaufen, denn die Produktausbeute an 4 (Tabelle 5) ist verglichen mit der Ausbeute an 3 viel zu gering. Gemäss den CIDNP-Intensitäten der beiden Produkte müssten sie im Verhältnis $k_p/k_o = 0.62 \pm 0.07$ vorliegen. Die Dienol-Phenol-Umlagerung dürfte auch der Grund dafür sein, dass in der früheren CW-CIDNP Arbeit [23] das p-Addukt nicht nachgewiesen wurde und dass bei p-Substitution des Phenoxyteils nie ein Hinweis auf ein p-Addukt gefunden wurde [69].



SCHEMA 2: Reaktionsschema bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril-d₃.

Die 3. Spur in den Abb.30 und 31 zeigt die CIDNP-Spektren 100 μ s nach dem Laserpuls. Man erkennt, dass die Intensität der Uebergänge der geminaten Produkte 1,2 und 4 um etwa denselben Faktor abnehmen. Dies bedeutet, dass Phenoxyl- und Acylradikale auch als F-Paare reagieren. Als einziges weiteres Produkt erscheint nach 100 μ s sehr schwach das Signal des p-Cresols bei 2.232 ppm. Wie es gebildet wird, ist unklar. Kalmus und Hercules [76] finden Phenol (9%) auch bei der Photolyse von Phenylacetat in getrocknetem Freon, wobei sie sorgfältig ausgeheizte Glasapparaturen benutzt haben. Seine Bildung schreiben sie der Reaktion der Phenoxylradikale mit Spuren von Wasser und nichtreagiertem Ester zu. Bedenkt man jedoch, dass die Bindungsenergien der Wasserstoffatome dieser Verbindungen (auch Acetonitril) etwa 20 kcal/mol höher liegen als die der phenolischen Wasserstoffatome, so scheint diese Interpretation sehr fraglich. Zusätzlich zur Kreuztermination der beiden Radikale erwartet man auch Produkte, die durch Selbsttermination entstehen. Wie Tabelle 5 zeigt, wird das bei der Reaktion zweier Benzoylradikale gebildete Diketon auch nachgewiesen. Die erwarteten Kombinationsprodukte zweier Phenoxylradikale [82] konnten jedoch nicht gefunden werden.

Wie Tabelle 5 zeigt, konnten nur $(54 \pm 6)\%$ (Phenoxylteil) bzw. $(58 \pm 6)\%$ (Benzoylteil) der umgesetzten Estermoleküle als Produkte beobachtet werden. Unklar bleibt, zu welchen Produkten die Dienon-Phenol-Umlagerung führt und welche zusätzlichen F-Paar-Reaktionen die Phenoxyl- und Benzoylradikale eingehen.

Im folgenden wird besonders die geminat gebildete Polarisation bezogen auf die Radikalpaarkonzentration $P^G/\Delta M$ betrachtet. Wie bereits die Messungen am Di-t-butylketonsystem gezeigt haben, darf die geminate Polarisation wegen den

F-Paarreaktionen nicht einfach aus den Signalintensitäten der bei 1 μ s aufgenommenen Spektren bestimmt werden. Schuler [83] hat gezeigt, dass Phenoxylradikale in Wasser durch Ascorbatanionen mit kinetischen Konstanten von etwa $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgefangen werden können. Die Phenoxylradikale werden dabei von den Ascorbatanionen zu Phenolationen reduziert. Da das aus den Ascorbatanionen gebildete Radikal einen pK-Wert von -0.45 besitzt, liegt es in seiner deprotonierten Form vor. Bestrahlt man eine p-Cresyl-p-chlorbenzoatlösung in Acetonitril die mit etwas wässriger alkalischer Ascorbinsäurelösung versetzt ist im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers, so wird das von Fessenden et al. [84] beschriebene Ascorbatanionradikal auch beobachtet.

Bei der Bestrahlung eines NMR-Probenröhrchens, das 0.7 ml p-Cresyl-p-chlorbenzoatlösung in Acetonitril (0.012 M) und 0.05 ml Ascorbinsäure in D_2O (1 M) und 0.001 ml 40% NaOD-Lösung in D_2O enthält, werden für Delay-Zeiten von 1 μ s und 5 μ s die in Abb.32 dargestellten Spektren beobachtet. Man erkennt, dass die p-Cresolpolarisation bis 5 μ s zunimmt. Ab dieser Zeit ändert sie sich nicht weiter, und das Integral über alle dargestellten Signale ergibt exakt Null, d.h. die gesamte geminat gebildete Polarisation erscheint mit umgekehrtem Vorzeichen im p-Cresol. Zudem ändert sich die Intensität der Signale der geminat gebildeten Produkte zwischen 1 μ s und 5 μ s nicht. Damit ist gewährleistet, dass die geminate Polarisation der Methylgruppen aus den Intensitäten der geminaten Produkte bestimmt werden darf. Da sich die Signale des o-Addukts und des p-Cresols in diesem Lösungsmittel überlagern, wurde die Intensität des o-Produktes aus den Intensitäten des Eduktes und des p-Produktes mit Hilfe der Verhältnisse $k_E/k_O = 0.56 \pm 0.06$ und $k_p/k_O = 0.62 \pm 0.07$ berechnet, die aus den Spektren, die ohne Ascorbinsäure aufgenommen wurden,

bestimmt worden waren. Die Verhältnisse zeigen, dass die Produkte 1,3 und 4 nahezu statistisch gebildet werden.

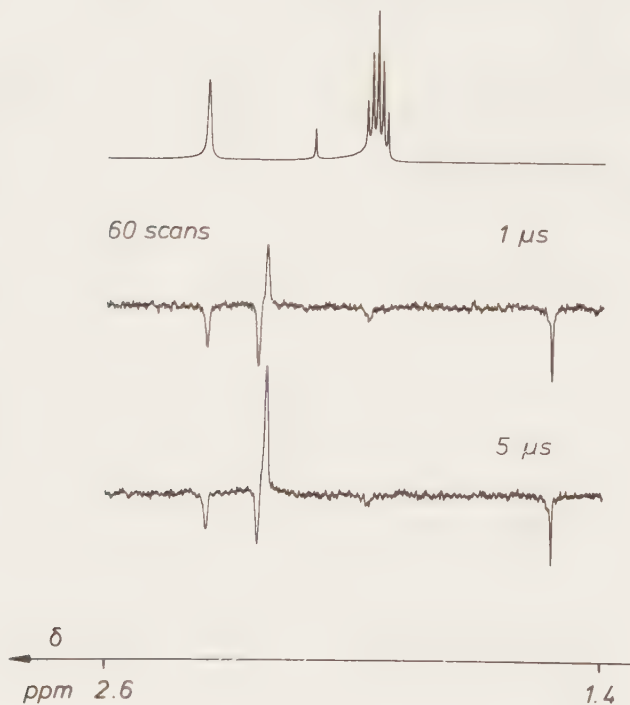


Abb.32: CIDNP-Effekte bei der Photolyse von p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril- d_3 in Gegenwart von Ascorbinsäure.

Zur Bestimmung der Radikalpaarkonzentration ΔM aus dem Umsatz, muss die zurückgebildete Esterkonzentration bekannt sein. Bezeichnet man mit $D^i(g)$ die Konzentration der geminat gebildeten Produkte i ($i=1,3,4$) und mit D_u die Konzentration an umgesetzten Eduktmolekülen, so gilt:

$$G = D^1(g) + D^3(g) + D^4(g) = D^3(g) [k_E/k_O + 1 + k_P/k_O] \text{ und}$$

$$\Delta M = D^1(g) + D_u = D^3(g) \cdot k_E/k_O + D_u. \text{ Kennt man also die geminat gebildete Konzentration an o-Addukt, die beim Abfangexperiment mit Ascorbinsäure bestimmt wird } (D^3(g)/D_u =$$

0.224 ± 0.053), so lässt sich ΔM und $G/\Delta M$ unmittelbar bestimmen. Für den Anteil der geminat zurückgebildeten Produkte erhält man so $G/\Delta M = 0.43 \pm 0.09$. Die Quantenausbeute für die Radikalpaarbildung ergibt sich zu $\phi_s = 0.24$. Die geminate

Polarisation bezogen auf die Radikalpaarkonzentration wurde mit Hilfe der Gleichung (79) zu $P^G/\Delta M = (-1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Notwendigkeit, Phenoxyradikale abzufangen,

wird auch dadurch unterstrichen, dass man für $P^G/\Delta M$ aus den $1 \mu s$ -Spektren ohne Ascorbinsäure nur $-0.9 \cdot 10^{-3}$ erhält. Für

lange Zeiten fällt $P/\Delta M$ auf $(-0.32 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$ ab. Wie Abb. 6 zeigt, hat die Kernspinrelaxationszeit in den Radikalen bei

zyklischen Reaktionen für lange Zeiten mit Singulettvorläufern nur geringen Einfluss auf die Polarisation. Vernachlässigt man diesen, so ergibt sich aus der Polarisations-

abnahme von $-1.3 \cdot 10^{-3}$ auf $-0.32 \cdot 10^{-3}$, dass das Verhältnis der geminat reagierenden Paare zu den als F-Paare reagierenden

1.33 ist. Man müsste somit, da geminat 22.4% an o-Addukt gebildet wird, im Experiment ohne Ascorbinsäure $22.4\% + 0.75 \cdot 22.4\% = 39.2\%$ an o-Produkt finden, was mit dem experimentellen Wert von 39% gut übereinstimmt.

5. DISKUSSION

Mit Hilfe der im Kapitel 2 beschriebenen Radikalpaartheorie können die geminate Polarisation bezogen auf die Radikalpaarkonzentration nach und vor der geminaten Reaktion P^G/R_O und $P^G/\Delta M$, das Verhältnis der geminaten Polarisationen, die von den Radikalen $R\cdot$ und $S\cdot$ herrühren $r = P^G(R)/P^G(S)$, die Grösse des Multipleteffekts f_M , das Verhältnis der geminat zurückreagierenden zur gebildeten Radikalpaarkonzentration $G/\Delta M$ und das Verhältnis der F-Paar- zur geminaten Polarisation γ berechnet werden. Diese Grössen wurden für die Systeme Di-t-butylketon, Methyl-t-butylketon und p-Cresyl-p-chlorbenzoat auch experimentell bestimmt und sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Sie werden im folgenden mit berechneten Daten verglichen und diskutiert.

TABELLE 6: Experimentelle Ergebnisse

Radikalpaar $R\cdot S$	Polarisation	$G/\Delta M$	γ	r
$(CH_3)_3C\cdot\cdot COC(CH_3)_3$	$P^G/R_O = (1.1 \pm 0.3) 10^{-2}$	0.43 ± 0.09	2.8 ± 0.3	-38 ± 3
$(CH_3)_3C\cdot\cdot COCH_3$	$P^G/R_O = (0.95 \pm 0.3) 10^{-2}$		2.8 ± 0.3	-25 ± 2
$CH_3\phi O\cdot\cdot CO\phi Cl$	$P^G/\Delta M = (-1.3 \pm 0.3) 10^{-3}$			
$(CH_3)_3C\cdot\cdot C(CH_3)_3$	$f_M = (-7.8 \pm 0.5) 10^{-3}$			

Zur Anwendung der im Abschnitt 2.2 angegebenen Relationen müssen Kopplungskonstanten A , g-Faktordifferenzen Δg , Elektronenspinrelaxationszeiten T_2 , Reaktionsabstände d , Diffusionskoeffizienten D , Anfangsradikalabstände r_0 , Reaktionswahrscheinlichkeiten λ , das Verhältnis von Reaktionsabstand zu freier Diffusionslänge d/λ_D und die Grösse der Austauschwechselwirkung

im Reaktionsabstand J_O , zusammen mit ihrer charakteristischen Reichweite r_{ex} bekannt sein. Die Parameter A , g und T_2 wurden ESR-Arbeiten entnommen. Reaktionsabstände und Diffusionskoeffizienten wurden mit Methoden abgeschätzt, die auch bei der Interpretation von kinetischen Konstanten verwendet werden [48]. Diese Parameter sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Frei bleiben r_O , λ , d/λ_D , J_O und r_{ex} . Im folgenden werden einige Bemerkungen zu diesen Grössen zusammengestellt.

Mit Hilfe von Gleichung (10) lässt sich das Verhältnis r_O/d abschätzen. Bei einer Ueberschussenergie, die für alle drei Systeme etwa 20 kcal/mol beträgt [87,88], erhält man eine kleine anfängliche Separation der Radikale, die sich für alle Systeme zu $r_O/d \approx 1.2$ ergibt. Aus CIDEP-Arbeiten [89] schliesst man, dass der anfängliche Abstand der Radikale innerhalb der Austauschregion liegen muss, da das Verhältnis von F-Paar zu geminater Polarisierung etwa $\gamma^T = 3$ beträgt.

Die Grösse der Austauschwechselwirkung im Reaktionsabstand und ihre Reichweite lässt sich grob aus quantenchemischen Rechnungen abschätzen. Für zwei 1s Wasserstoffatomorbitale hat Adrian [90] mit Hilfe der Daten von Herring und Flicker [91] J_O zu $5.2 \cdot 10^{14}$ rad/s und r_{ex} zu $2.4 d$ abgeschätzt. Murell und Teixeira-Dias berechneten die Austauschwechselwirkung zwischen 2s, 2p und 2sp-Hybridorbitalen [92]. Die Wechselwirkung zwischen einem Alkyl- und Acylradikal entspricht grob der eines 2p- und eines 2ps-Hybridorbitals. Aus den Daten von Murell und Teixeira-Dias lässt sich für diejenige Anordnung der Orbitale, die maximale Ueberlappung erlaubt, J_O zu $1.3 \cdot 10^{14}$ rad/s und r_{ex} zu $3d$ abschätzen. Bei solchen nicht kugelsymmetrischen Orbitalen ist die Austauschwechselwirkung aber stark anisotrop. Neben der besprochenen direkten Austauschwechselwirkung gibt es auch eine indirekte über Moleküle, die sich zwischen den Radikalen befinden.

TABELLE 7: Bekannte Parameter

Radikalpaar R•S	Parameter	Referenz
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet \cdot \text{COC}(\text{CH}_3)_3$	$A_R = +22.7 \text{ G}$ $A_S = + 0.6 \text{ G}$ $g_R = 2.0026$ $g_S = 2.0008$ $T_2 = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $d = 5.3 \text{ \AA}$ $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	[85] [86] ^{a)} [85] [85] [85] ^{b)} [48] [48] ^{c)}
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet \cdot \text{COCH}_3$	$A_R = + 22.7 \text{ G}$ $A_S = + 4 \text{ G}$ $g_R = 2.0026$ $g_S = 2.0005$ $T_2 = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $d = 5.3 \text{ \AA}$ $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	[85] [85] [85] [85] [86] ^{b)} [48] [48] ^{c)}
$\text{CH}_3\phi\text{O}^\bullet \cdot \text{CO}\phi\text{Cl}$	$A_R(p) = +12.0 \text{ G}$ $A_R(o) = - 6.5 \text{ G}$ $A_R(m) = 1.6 \text{ G}$ $g_R = 2.0050$ $g_S = 2.0006$ $T_2 > 10^{-8} \text{ s}$ $d = 6.4 \text{ \AA}$ $D = 5.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	diese Arbeit diese Arbeit diese Arbeit diese Arbeit [23] diese Arbeit [48] ^{d)} [48]

- a) abgeschätzt aus der Linienbreite des Pivaloylradikals bei tiefen Temperaturen
- b) aus Linienbreiten des Acyl-Radikals bei tiefen Temperaturen und Extrapolation auf Zimmertemperatur
- c) nach der von Smoluchowski-Gleichung, $2k_t$ aus Abschnitt 4.1.1 und $d = 5.3 \text{ \AA}$
- d) Verfahren von Spornol und Wirtz

Adrian hat dafür ebenfalls für 1s-Wasserstofforbitale J_O zu $1.7 \cdot 10^{14}$ rad/s und r_{ex} zu 4d abgeschätzt [90]. Wie erwartet, findet er eine längerreichweitige Wechselwirkung. Kanter und Kaptein [93] mussten zur quantitativen Beschreibung von experimentell bestimmten Magnetfeldabhängigkeiten bei Bi-radikalen J_O zu $2.6 \cdot 10^{12}$ rad/s und r_{ex} zu 2.6d einsetzen. Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass J_O etwa 10^{14} rad/s und r_{ex} etwa (2-4)d betragen sollte.

Die Reaktionswahrscheinlichkeit Λ für alle Wiederbegegnungen, die mit der Reaktionswahrscheinlichkeit λ für eine Begegnung über Gleichung (19) verknüpft ist, lässt sich durch Vergleich von experimentell bestimmten mit berechneten kinetischen Konstanten abschätzen. In der von Smoluchowski-Gleichung geht nämlich die Reaktionswahrscheinlichkeit Λ ein, (vgl. auch (59)). Gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie erhält man für $\Lambda = 1$ [48, 94]. Berücksichtigt man den absoluten Fehler der experimentellen Konstanten, von etwa 20% [48], so muss Λ zwischen 0.8 und 1 liegen.

Die Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit p , die den Zusammenhang zwischen Λ und λ (19) bestimmt, ist durch das Verhältnis d/λ_D gegeben (Abb.4). Es stellt sich also die Frage, ob die räumliche Bewegung der Radikale mit kleinen (kontinuierliche Diffusion) oder mit grossen Sprüngen erfolgt. CIDEP-Arbeiten zeigen [89], dass mit Hilfe der stochastischen Liouvillegleichung (11) berechnete relative Polarisationen innerhalb eines Multiplets gut mit experimentellen übereinstimmen, was bedeutet, dass die kontinuierliche Diffusion die räumliche Bewegung der Radikale gut zu beschreiben vermag. Damit sollte d/λ_D grösser als eins und $p > 0.6$ sein.

Im folgenden werden die theoretisch berechneten Grössen P^G/R_O , $P^G/\Delta M$, $G/\Delta M$ und γ mit den experimentellen Daten verglichen. Für die Systeme Di-t-butylketon und p-Cresyl-p-chlorbenzoat wurden diese, vorerst ohne die Austauschwechselwirkung und

die Elektronenspinrelaxation zu berücksichtigen, mit den Gleichungen (9), (15b-f), (19), (20), (32), (33), (34), (37), (50), (51), (54), (60c), (65) und (68) berechnet. Bei den Summationen über die Kernspinzustände k und über die Uebergänge zwischen den Kernspinzuständen i und i' wurden die jeweiligen Entartungsgrade e_k und e_i und die Zahl der möglichen Uebergänge U_i berücksichtigt (vgl. (85)).

Die Tabellen 8 und 9 zeigen, wie P^G/R_O , $P^G/\Delta M$, $G/\Delta M$ und γ von d/λ_D abhängen, wobei $r_O = 2d$ und $\lambda = 1$ gesetzt wurden. Man sieht, dass sich γ^T und γ^S für $d/\lambda_D < 1$ stark, für $d/\lambda_D > 1$ hingegen kaum ändern. Gute Uebereinstimmung mit dem experimentellen Wert für $\gamma^T = 2.8$ erhält man für $d/\lambda_D \geq 3.1$, was kontinuierlicher Diffusion entspricht. Für die folgenden Berechnungen wurde $d/\lambda_D = 3.1$ ($p = 0.8$) gesetzt. Das Ausmass der Rückreaktion wird für $d/\lambda_D > 1$ ebenfalls gut beschrieben, die berechneten Polarisationen hingegen liegen deutlich über den experimentellen Werten.

Tabelle 10 und 11 zeigen, dass das Ausmass der Rückreaktion bei der Singulettreaktion stark vom Anfangsabstand r_O der Radikale beeinflusst wird. Für das Triplettssystem hingegen ergibt sich nur für sehr grosse Abstände eine deutliche Aenderung. Für $r_O = 2d$ wird die Grösse der Rückreaktion für beide Systeme gut wiedergegeben. Die Abschätzung mit Hilfe der Gleichung (10) liefert demnach zu kleine anfängliche Separationen. Die Grössen der Polarisationen ändern sich für vernünftige Anfangsabstände nicht. Für sehr grosse Anfangsabstände zeigt die Polarisation beim Singulettssystem die bemerkenswerte Besonderheit, dass sie ihr Vorzeichen ändert. Dies rührt daher, dass bei grossen Anfangsabständen Singulettpaare genügend Zeit haben, sich in Triplettpaare umzuwandeln.

Aus den Tabellen 12 und 13 ist die Abhängigkeit von der Reaktionswahrscheinlichkeit λ ersichtlich. Wie oben gezeigt

TABELLE 8: d/λ_D -Abhängigkeit
Di-tert-butylketon

d/λ_D	P	P^G/R_O	$G/\Delta M$	γ^T
0.20	0.10	$1.405 \cdot 10^{-2}$	0.0148	1.143
0.32	0.20	1.558	0.0163	1.558
0.48	0.30	1.708	0.0178	1.894
0.70	0.40	1.865	0.0193	2.181
0.94	0.50	1.969	0.0203	2.337
1.30	0.60	2.072	0.0213	2.476
1.85	0.70	2.150	0.0220	2.567
3.10	0.80	2.278	0.0233	2.710
7.20	0.90	2.468	0.0252	2.892
10.00	0.935	2.353	0.0239	2.777

$$r_O = 2d, \quad \lambda = 1.0$$

TABELLE 9: d/λ -Abhängigkeit
p-Cresyl-p-chlorbenzoat

d/λ_D	P	$P^G/\Delta M$	$G/\Delta M$	γ_S
0.20	0.10	$-5.341 \cdot 10^{-3}$	0.435	-0.225
0.32	0.20	-5.313	0.434	-0.379
0.48	0.30	-5.265	0.434	-0.520
0.70	0.40	-5.201	0.434	-0.664
0.94	0.50	-5.181	0.434	-0.766
1.30	0.60	-5.152	0.434	-0.865
1.85	0.70	-5.139	0.434	-0.942
3.10	0.80	-5.075	0.434	-1.064
7.20	0.90	-4.947	0.435	-1.245
10.00	0.935	-5.068	0.434	-1.141

$$r_o = 2d, \quad \lambda = 1$$

TABELLE 10: r_O -Abhängigkeit
Di-tert-butylketon

r_O/d	p_O	p^G/R_O	$G/\Delta M$	γ^T
1.00	1.00	$2.249 \cdot 10^{-2}$	0.0227	2.745
1.11	0.90	2.268	0.0229	2.723
1.25	0.80	2.283	0.0230	2.704
1.43	0.70	2.293	0.0232	2.692
1.67	0.60	2.294	0.0233	2.691
2.00	0.50	2.278	0.0233	2.710
2.50	0.40	2.229	0.0232	2.769
3.33	0.30	2.105	0.0227	2.933
5.00	0.20	1.778	0.0213	3.472
6.67	0.15	1.427	0.0195	4.326
10.00	0.10	0.822	0.0160	7.513
20.00	0.05	0.082	0.0091	75.46
∞	0.00	0	0	∞

$$d/\lambda_D = 3.1, \quad \lambda = 1$$

TABELLE 11: r_O -Abhängigkeit
p-Cresyl-p-chlorbenzoat

r_O/d	P_O	$P^G/\Delta M$	$G/\Delta M$	γ^S
1.00	1.00	0	1.000	—
1.11	0.90	$-1.177 \cdot 10^{-3}$	0.886	-0.924
1.25	0.80	-2.311	0.772	-0.940
1.43	0.70	-3.377	0.659	-0.964
1.67	0.60	-4.327	0.546	-1.001
2.00	0.50	-5.075	0.434	-1.064
2.50	0.40	-5.436	0.324	-1.187
3.33	0.30	-5.014	0.218	-1.489
5.00	0.20	-2.947	0.122	-2.843
6.67	0.15	-1.003	0.083	-8.728
10.00	0.10	+0.824	0.053	+10.97
20.00	0.05	+0.292	0.028	+31.72
∞	0.00	0	0	∞

$d/\lambda_D = 3.1, \quad \lambda = 1$

TABELLE 12: λ -Abhängigkeit
Di-tert-butylketon

λ	Λ	$P_O \Lambda$	P^G/R_O	$G/\Delta M$	γ^T
0.1	0.36	0.18	$0.734 \cdot 10^{-2}$	0.0079	2.874
0.2	0.56	0.28	1.178	0.0125	2.824
0.3	0.68	0.34	1.475	0.0155	2.791
0.4	0.77	0.38	1.688	0.0176	2.769
0.5	0.83	0.42	1.847	0.0192	2.753
0.6	0.88	0.44	1.972	0.0204	2.740
0.7	0.92	0.46	2.071	0.0213	2.730
0.8	0.95	0.48	2.153	0.0221	2.722
0.9	0.98	0.49	2.221	0.0227	2.715
1.0	1.00	0.50	2.278	0.0233	2.710

$$d/\lambda_D = 3.1, \quad r_O/d = 2$$

TABELLE 13: λ -Abhängigkeit
p-Cresyl-p-chlorbenzoat

λ	Λ	$P_O \Lambda$	$P^G / \Delta M$	$G / \Delta M$	γS
0.1	0.36	0.18	$-2.591 \cdot 10^{-3}$	0.143	-1.042
0.2	0.56	0.28	-3.701	0.228	-1.046
0.3	0.68	0.34	-4.261	0.284	-1.050
0.4	0.77	0.38	-4.575	0.324	-1.053
0.5	0.83	0.42	-4.763	0.354	-1.056
0.6	0.88	0.44	-4.882	0.377	-1.058
0.7	0.92	0.46	-4.961	0.396	-1.060
0.8	0.95	0.48	-5.013	0.411	-1.062
0.9	0.98	0.49	-5.049	0.423	-1.063
1.0	1.00	0.50	-5.075	0.434	-1.064

$$d/\lambda_D = 3.1, \quad r_O/d = 2$$

wurde, muss λ zwischen 0.8 und 1 liegen, was bedeutet, dass $\lambda > 0.5$ sein muss. Wie Tabelle 13 zu entnehmen ist, wird die Rückreaktion für das p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem nur für $\lambda = 1$ richtig wiedergegeben. Da für die erlaubten Werte von λ die Polarisierung nicht wie es die experimentellen Daten fordern, abnimmt, gibt es keinen Grund dafür, λ kleiner als Eins zu setzen.

Austauschwechselwirkung und Elektronenspinrelaxation bewirken eine drastische Verminderung der Polarisierungen. Den Einfluss der letzteren zeigt Tabelle 14 für das Di-t-butylketonsystem. Für p-Cresyl-p-chlorbenzoat spielt sie keine Rolle, da sie nicht mit der Intersystem Crossing Rate zu konkurrieren vermag (Tabelle 7). Die Elektronenspinrelaxationszeit des Pivaloylradikals ist aber zu gross, um die Polarisierung bis auf den experimentellen Wert zu verringern. Vergleicht man die Elektronenspinrelaxationszeit des Pivaloylradikals mit der des Acetylradikals, so dürfte der kleinere Wert für das Acetylradikal der Grund dafür sein, dass die Polarisierung des Methyl-t-butylketonsystems ($P^G/R_0 = 2.39 \cdot 10^{-2}$ ohne Relaxation) experimentell kleiner ist, als die des Di-t-butylketonsystems.

Die Tabellen 15 und 16 zeigen schliesslich den Einfluss der Austauschwechselwirkung. Die charakteristische Reichweite r_{ex} , bei der die Grösse der Austauschwechselwirkung auf das 10^{-5} -fache des Wertes J_0 im Reaktionsabstand abgefallen ist, wurde gleich dem doppelten Reaktionsabstand gewählt. Wie den Tabellen zu entnehmen ist, bewirkt die Austauschwechselwirkung eine erhebliche Verminderung der Polarisierungen. UeberEinstimmung mit dem Experiment erzielt man bei den Ketonssystemen für $J_0 = 6 \cdot 10^{13}$ rad/s und für das p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem für $J_0 = 10^{17}$ rad/s. Im ersten Fall ist J_0 durchaus von vernünftiger Grössenordnung, beim p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem hingegen scheint er etwas hoch. Nimmt man jedoch an, dass im Phenoxyl/Benzoyl-System die Austauschwechselwirkung im Vergleich zu den Alkyl/Acyl-Systemen wegen der

TABELLE 14: T_2 -Abhängigkeit
Di-tert-butylketon

T_2 [s]	p^G/R_O	$G/\Delta M$	γ^T
$100 \cdot 10^{-9}$	$2.260 \cdot 10^{-2}$	0.0234	2.709
50	2.240	0.0235	2.707
10	2.063	0.0245	2.699
5	1.839	0.0258	2.688
1	0.810	0.0352	2.623

$$r_O/d = 2, \quad d/\lambda_D = 3.1, \quad \lambda = 1$$

TABELLE 15: J_O -Abhängigkeit
Di-tert-butylketon

J_O [rad/s]	P^G/R_O	$G/\Delta M$	γ^T
10^8	$2.278 \cdot 10^{-2}$	0.0233	2.710
10^{10}	2.260	0.0232	2.711
10^{12}	1.884	0.0208	2.734
10^{14}	1.385	0.0173	2.768
10^{16}	1.066	0.0148	2.793
10^{18}	0.852	0.0130	2.813
10^{20}	0.701	0.0115	2.828

$$r_O/d = 2, \quad d/\lambda_D = 3.1, \quad r_{ex} = 2d$$

TABELLE 16: J_0 -Abhängigkeit
p-Cresyl-p-chlorbenzoat

J_0 [rad/s]	$P^G/\Delta M$	$G/\Delta M$	γ^S
10^8	$-5.074 \cdot 10^{-3}$	0.434	-1.064
10^{10}	-4.990	0.435	-1.064
10^{12}	-3.683	0.445	-1.065
10^{14}	-2.393	0.457	-1.067
10^{16}	-1.695	0.465	-1.069
10^{18}	-1.278	0.471	-1.072
10^{20}	-1.008	0.475	-1.075

$$r_0/d = 2, \quad d/\lambda_D = 3.1, \quad \lambda = 1, \quad r_{ex} = 2d$$

unterschiedlichen elektronischen Strukturen der Radikale oder wegen einer allfälligen unterschiedlichen indirekten Austauschwechselwirkung längerreichweitiger ist $r_{\text{ex}} = 4d$, so erhält man auch für das Singulettssystem einen Anfangswert von $J_O = 10^{14}$ rad/s (s. Tabelle 17). Es ist also nicht möglich J_O und r_{ex} getrennt zu bestimmen.

In Tabelle 17 sind weiter die Resultate für das Di-t-butylketon- und das p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem angegeben, die sich mit denselben Parametern aus den Modellen von Pedersen und Salikhov ergeben. Es zeigt sich, dass die Polarisierung durch das Pedersen Modell für die Triplettreaktion richtig beschrieben wird, das Ausmass der Rückreaktion wird aber zu klein. Im Singulett-Fall hingegen versagt das Pedersen Modell, es sagt vollständige Rückreaktion und keine Polarisierung voraus. Nach Salikhov ergeben sich zwar vernünftige Werte für die Rückreaktion, die Polarisierung wird aber zu gross, da das Modell die Austauschwechselwirkung in zu geringem Mass berücksichtigt. Wie Tabelle 17 weiter zu entnehmen ist, erzielt man nicht nur für das Di-t-butylketon- und das p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem nahezu vollständige Übereinstimmung aller experimentell zugänglichen Daten, sondern auch für diese des Methyl-t-butylketonsystems und für die Grösse der Multiplettpolarisation und zwar mit denselben Werten für die freien Parameter $r_O = 2d$, $\lambda = 1$, $d/\lambda_D = 3.1$, die auch für das Di-t-butylketonsystem verwendet wurden.

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild: Die räumliche Bewegung der Radikale erfolgt in kleinen Schritten ($d/\lambda_D > 1$). Mit $\lambda = 1$ und $r_O = 2d$ werden das Ausmass der geminaten Rückreaktion ($G/\Delta M$), das Verhältnis von F-Paar- zu geminater Polarisierung (γ) und das Verhältnis der geminaten Polarisierungen, die von den Radikalen R $\cdot$ und S $\cdot$ herrühren ($r = P^G(R)/P^G(S)$), richtig beschrieben. Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Grössen der geminaten Polarisierungen erhält man nur, wenn auch Elektronenspinrelaxation

TABELLE 17: Berechnete und experimentelle Ergebnisse

Radikalpaar R•S	Polarisation	G/ΔM	γ	r	Auswerte- Gleichungen	Parameter
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \cdot \text{COC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 1.91 \cdot 10^{-2}$	0.0115	2.867	-37.0	(17) (23)	$\text{T}_2 = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}, \text{J}_\text{O} = 0, \text{p} = 0.5$
	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 1.44 \cdot 10^{-2}$	0.0090	2.895	-36.0	(17) (23) (27)	$\text{T}_2 = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}, \text{J}_\text{O} = 6 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ $r_\text{ex} = 2\text{d}$
	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 1.63 \cdot 10^{-2}$	0.0234	2.670	-37.0	(32) (44) (45)	$\text{T}_2 = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$
	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 1.14 \cdot 10^{-2}$	0.0193	2.747	-38.1	(20) (23b,c) (32)	$\text{T}_2 = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}, \text{J}_\text{O} = 6 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$
	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 1.1 \cdot 10^{-2}$	~0.02	2.8	-38	(34) (46) (47) (48)	$r_\text{ex} = 2\text{d}$
$\text{CH}_3\phi\text{O} \cdot \cdot \text{CO}\phi\text{Cl}$	$\text{P}^G/\Delta\text{M} = 0$	1.00			(18)	$\Lambda = 1$
	$\text{P}^G/\Delta\text{M} = -4.36 \cdot 10^{-3}$	0.441	-0.996		(33) (44) (45)	$\Lambda = 1$
	$\text{P}^G/\Delta\text{M} = -1.46 \cdot 10^{-3}$	0.468	-1.071		(20) (33) (34)	$\Lambda = 1, \text{J}_\text{O} = 10^{17} \text{ rad/s}, r_\text{ex} = 2\text{d}$
	$\text{P}^G/\Delta\text{M} = -1.32 \cdot 10^{-3}$	0.470	-1.072		(46) (47) (48)	
	$\text{P}^G/\Delta\text{M} = -1.3 \cdot 10^{-3}$	0.43			(20) (33) (34)	$\Lambda = 1, \text{J}_\text{O} = 10^{14} \text{ rad/s}, r_\text{ex} = 4\text{d}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \cdot \text{COCH}_3$	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 0.92 \cdot 10^{-2}$	0.0217	2.730	-16.4	(20) (23b,c) (32)	$\text{T}_2 = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ s}, \text{J}_\text{O} = 6 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$
	$\text{P}^G/\text{R}_\text{O} = 0.95 \cdot 10^{-2}$		2.8	-25	(34) (46) (47) (48)	$r_\text{ex} = 2\text{d}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ exp.	$f_\text{M} = -7.08 \cdot 10^{-3}$ $f_\text{M} = -7.8 \cdot 10^{-3}$				(20) (54) (85)	$\text{J}_\text{O} = 6 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}, r_\text{ex} = 2\text{d}$

und Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden.

Eine andere Möglichkeit, die zur Erklärung der Grösse der Polarisationen ohne Austauschwechselwirkung auskommt, bestünde eventuell darin, nicht kernspinabhängige Reaktionswege zuzulassen, wie sie Kanter und Kaptein [93] für Biradikale postuliert haben, die von Tripletttradikalpaaren unmittelbar zu Singulettprodukten führen. Um eine nennenswerte Abnahme der Polarisierung zu erhalten, müssten die entsprechenden Ratenkonstanten jedoch grösser als die Relaxationsraten werden ($k > 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Kanter und Kaptein haben für die Biradikale aber kleinere Ratenkonstanten abgeschätzt. Zudem wäre zu erwarten, dass das Verhältnis von F-Paar- zu geminater Polarisierung deutlich kleiner als 2.8 werden müsste. Völlig ausgeschlossen werden können solche Reaktionskanäle jedoch nicht.

Die Frage, ob sich die Werte für die freien Parameter, vor allem der für die Austauschwechselwirkung, auch auf andere Systeme übertragen lassen, kann bei nur drei untersuchten Systemen natürlich nicht schlüssig beantwortet werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass sie für andere Radikalpaare vernünftige Abschätzungen der CIDNP-Polarisationen und der geminaten Rückreaktionen liefern.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, zeitaufgelöst chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisationen, die bei Radikalreaktionen in Lösung entstehen, quantitativ zu bestimmen und mit Hilfe der Radikalpaartheorie zu beschreiben. Dazu wurden Reaktionen mit Triplett- und Singulettvorläufern untersucht.

Es stellte sich heraus, dass die bisher vorliegenden theoretischen Ansätze nicht genügten. Sie wurden deshalb erweitert. Zum ersten wurde die Radikalpaartheorie von Pedersen und Salikhov modifiziert. Die Forderung, dass sich die Radikalpaare ein erstes Mal mit der Wahrscheinlichkeit Eins treffen und bis dahin keine Polarisation bilden können, wurde fallen gelassen. Zur Beschreibung der räumlichen Bewegung der Radikalpaare wurde für die erste Begegnung ein Ansatz von Deutch, für die Wiederbegegnungen der von Noyes benutzt. Zudem wurde der Einfluss der Austauschwechselwirkung in einer physikalisch natürlichen Weise berücksichtigt, so dass nur die Spindynamik und nicht wie im Modell von Pedersen auch die räumliche Bewegung der Radikalpaare beeinflusst wird. Schliesslich wurde Elektronenspinrelaxation berücksichtigt. Zum zweiten wurde zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der nichtgeminten Polarisationen ein Einprotonenmodell von Hore et al. für Radikalpaare mit beliebigen Kernspinzuständen erweitert. Schliesslich wurde aufbauend auf Arbeiten von Schäublin et al. die Pulswinkelabhängigkeit von Netto- und Multipleteffekt untersucht. Dabei ergab sich ein Verfahren zur Trennung der beiden Effekte.

Zur Aufnahme von CIDNP-Spektren wurde ein NMR-Spektrometer mit einer optischen Anordnung versehen, die die Bestrahlung der Proben mit einem Excimerlaser erlaubt. Es wurde ein Verfahren entwickelt, um die theoretisch berechenbaren

Polarisationen bezogen auf die Radikalkonzentrationen aus den Integralen der CIDNP-Signale und aus Umsatzmessungen bei Berücksichtigung der Empfindlichkeitsverteilungen der Nachweisspulen zu ermitteln.

Untersucht wurden Radikalreaktionen, die nach der Photolyse von Di-t-butyl- und Methyl-t-butylketon in Toluol- d_8 sowie p-Cresyl-p-chlorbenzoat in Acetonitril- d_3 bei Zimmertemperatur ablaufen. Die Ketone zerfallen aus dem Triplettzustand, der Ester aus dem angeregten Singulettzustand. Neben den zeit-aufgelösten CIDNP-Messungen wurden ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie bei allen Systemen Produktanalysen durchgeführt. Bei den Ketonssystemen konnten bereits in früheren Arbeiten vorgeschlagene Reaktionsmechanismen bestätigt werden. Beim p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem wurde zusätzlich zu den in einer früheren Arbeit angegebenen Produkten ein instabiles p-Addukt nachgewiesen. Zudem wurde für alle Systeme die Quantenausbeute bestimmt.

Die Analyse der Zeitabhängigkeit der Nettoeffektpolarisationen bei den Ketonssystemen lieferte die Grösse der geminten Polarisationen, das Verhältnis von F-Paar- zu geminteter Polarisation, die Kernspinrelaxationsraten in den Radikalen, Disproportionierungs- zu Kombinationsverhältnisse sowie im Falle des Di-t-butylketons die Grösse der Decarboxylierungskonstanten und der chemischen Lebensdauern. Zudem wurde mit Abfangexperimenten gezeigt, dass die Polarisation in den Radikalen zur Zeit $t = 0$ gerade gleich der geminten Polarisation mit umgekehrtem Vorzeichen ist. Am Beispiel des bei der Photolyse von Di-t-butylketon entstehenden Isobutens und Isobutans wurden Netto- und Multipletteffekt getrennt. Am Isobutandublett wurde die theoretische Voraussage bestätigt, dass sich bei einem AX_{N-1} -System das Verhältnis von Multiplet- zu Nettoeffekt mit dem Cosinus des Pulswinkels ändert. Weiter wurde die Zeitentwicklung des Multipletteffekts

für Isobuten und Isobutan experimentell bestimmt und analysiert.

Beim p-Cresyl-p-chlorbenzoatsystem wurde die Grösse der geminaten Polarisation und die Menge an geminat gebildeten Produkten mit Hilfe der Elektronentransferreaktion zwischen Ascorbatanionen und Phenoxylradikalen ermittelt.

Der Vergleich der experimentell bestimmten mit den mit Hilfe des erweiterten Pedersen-Modells berechneten Polarisationen und Mengen an geminat gebildeten Produkten zeigt, dass sich mit einem vernünftigen Parametersatz gute Uebereinstimmung ergibt. Der Ansatz von Salikhov hingegen liefert zu grosse Polarisationen und das unmodifizierte Modell von Pedersen versagt bei der Beschreibung der Singulettreaktion. Aus den Daten folgt, dass der anfängliche Abstand der Radikale etwa gleich dem doppelten Reaktionsabstand ist, die Radikale bei Singulett-Begegnungen mit der Wahrscheinlichkeit Eins reagieren, und ihre räumliche Bewegung in kleinen Schritten erfolgt. Schliesslich konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Austauschwechselwirkung in quantitativen Beschreibungen von CIDNP-Polarisationen berücksichtigt werden muss.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Bargon, H. Fischer und U. Johnsen, Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967)
- [2] H.R. Ward and R.G. Lawler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967)
- [3] G.L. Closs, Advan. Magn. Reson. 7, 157 (1974)
- [4] R. Kaptein, Advan. Free Radical Chem. 5, 319 (1975)
- [5] L.T. Muus, P.W. Atkins, K.A. McLauchlan and J.B. Pedersen, eds., Chemically induced magnetic polarization (Reidel, Dordrecht, 1977)
- [6] K.M. Salikhov, Yu. N. Molin, R.Z. Sagdeev and A.L. Buchachenko, Spin polarization and magnetic effects in radical reactions (Elsevier, Amsterdam, 1984)
- [7] G.L. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969)
- [8] R. Kaptein and J.L. Oosterhoff, Chem. Phys. Letters 4, 195 (1969); *ibid.* 4, 214 (1969)
- [9] S. Schäublin, A. Höhener and R.R. Ernst, J. Magn. Reson. 13, 196 (1974)
- [10] S. Schäublin, A. Wokaun and R.R. Ernst, Chem. Phys. 14, 285 (1976)
- [11] S. Schäublin, A. Wokaun and R.R. Ernst, J. Magn. Reson. 27, 273 (1977)
- [12] G.L. Closs and R.J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 101, 1639 (1979)
- [13] G.L. Closs and R.J. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 103, 3586 (1981)
- [14] G.L. Closs and E.V. Sitzmann, J. Amer. Chem. Soc. 103, 3217 (1981)
- [15] G.L. Closs and O.D. Redwine, J. Amer. Chem. Soc. 107, 4543 (1985)

- [16] P.J. Hore, E.R.P. Zuiderweg, R. Kaptein and K. Dijkstra, Chem. Phys. Letters 83, 376 (1981)
- [17] N.J. Turro, M.B. Zimmt and I.R. Gould, J. Amer. Chem. Soc. 105, 6347 (1983)
- [18] M. Läufer and H. Dreeskamp, J. Magn. Reson. 60, 357 (1984)
- [19] M. Läufer, Chem. Phys. Letters 127, 136 (1986)
- [20] R.J. Miller and G.L. Closs, Rev. Sci. Instrum. 52, 1876 (1981)
- [21] P.J. Hore and R. Kaptein, A.C.S. Symposium Series 191, 285 (1982)
- [22] B. Blank, A. Henne und H. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 920 (1974)
- [23] W. Adam, J. Arce de Sanabria and H. Fischer, J. Org. Chem. 38, 257 (1973)
- [24] J.B. Pedersen, J. Chem. Phys. 67, 4097 (1977)
- [25] J.-K. Vollenweider, H. Fischer, J. Hennig and R. Leuschner, Chem. Phys. 97, 217 (1985)
- [26] J.-K. Vollenweider and H. Fischer, Chem. Phys. 108, 365 (1986)
- [27] R. Hany, Diplomarbeit, Universität Zürich (1987)
- [28] R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6251 (1972)
- [29] N.J. Turro, Modern molecular photochemistry (Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978)
- [30] R.M. Noyes, Z. Elektrochem. 64, 153 (1960)
- [31] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943)
- [32] R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5486 (1956)
- [33] R.M. Noyes, J. Chem. Phys. 22, 1349 (1954)
- [34] G.T. Evans, P.D. Flemming and R.G. Lawler, J. Chem. Phys. 58, 2071 (1973)

- [35] J.B. Pedersen and J.H. Freed, J. Chem. Phys. 57, 1004 (1972)
- [36] J.B. Pedersen and J.H. Freed, J. Chem. Phys. 58, 2746 (1973)
- [37] J.B. Pedersen and J.H. Freed, J. Chem. Phys. 59, 2869 (1973)
- [38] J.B. Pedersen and J.H. Freed, J. Chem. Phys. 61, 1517 (1974)
- [39] J.B. Pedersen and J.H. Freed, J. Chem. Phys. 62, 1790 (1975)
- [40] J.H. Freed and J.B. Pedersen, Adv. Magn. Reson. 8, 1 (1976)
- [41] J.M. Deutch, J. Chem. Phys. 56, 6076 (1972)
- [42] L. Monchick, J. Chem. Phys. 24, 381 (1956)
- [43] W.R. Sorenson, T.W. Campbell, Preparative methods of polymer chemistry (Interscience, 1961)
- [44] DISCXP Software-Manual (Bruker Instruments, INC., Version 830701, 1983)
- [45] C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A220, 104 (1953)
- [46] C.G. Hatchard and C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A235, 518 (1956)
- [47] I. Beranek, Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität Zürich, (1984)
- [48] H.-H. Schuh and H. Fischer, Helv. Chim. Acta 61, 2130 (1978)
- [49] B. Blank, Dissertation, Universität Zürich (1973)
- [50] H. Schuh, E.J. Hamilton Jr., H. Paul and H. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 2011 (1974)
- [51] H. Fischer, Chem. Phys. Letters 100, 255 (1983)
- [52] N.C. Yang, E.D. Feit, M.H. Hui, N.J. Turro and J.C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6974 (1970)

- [53] C. Chatgililoglu, K.U. Ingold and J.C. Scaiano, J. Amer. Chem. Soc. 103, 7739 (1981)
- [54] H. Schuh and H. Fischer, Helv. Chim. Acta 61, 2463 (1978)
- [55] N.C. Yang and E.D. Feit, J. Amer. Chem. Soc. 90, 504 (1973)
- [56] Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 13a. Radical reaction rates in liquids, ed. H. Fischer (Springer, Berlin, 1984)
- [57] C. Chatgililoglu, K.U. Ingold and J.C. Scaiano, J. Amer. Chem. Soc. 105, 3292 (1983)
- [58] K. Münger and H. Fischer, Intern. J. Chem. Kinetics 16, 1213 (1984)
- [59] H. Paul and S. Segaud, Intern. J. Chem. Kinetics 12, 637 (1980)
- [60] H.R. Dütsch and H. Fischer, Intern. J. Chem. Kinetics 13, 527 (1981); *ibid.* 14, 195 (1982)
- [61] F. Jent, Diplomarbeit, Universität Zürich (1985)
- [62] J.-K. Vollenweider and H. Paul, Intern. J. Chem. Kinetics 18, 791 (1986)
- [63] B. Blank, P.G. Mennitt and H. Fischer, IUPAC Special Lectures, 23rd Congress on Pure and Applied Chemistry, Vol. 4, 1 (1971)
- [64] P.G. Frith and A.D. McLauchlan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 87 (1976)
- [65] N.C. Yang, M.H. Hui and S.A. Bellard, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4056 (1971)
- [66] H.E. O'Neal and S.W. Benson, J. Chem. Phys. 36, 2196 (1962)
- [67] J.C. Anderson and C.B. Reese, Proc. Chem. Soc., London, 217 (1960)

- [68] H. Kobsa, J. Org. Chem. 27, 2293 (1962)
- [69] R.A. Finnegan and J.J. Mattice, Tetrahedron 21, 1015 (1965)
- [70] G.M. Coppinger and E.R. Bell, J. Phys. Chem. 70, 3479 (1966)
- [71] M.R. Sander, E. Hedaya and D.J. Trecker, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7249 (1968)
- [72] A.D. Plank, Tetrahedron Lett., 4365 (1969)
- [73] H.J. Hageman, Tetrahedron 25, 6015 (1969)
- [74] J.W. Meyer and G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2189 (1970)
- [75] W. Adam, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 289 (1974)
- [76] C.E. Kalmus and D.M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc. 96, 449 (1974)
- [77] S.M. Beck and L.E. Brus, J. Amer. Chem. Soc. 104, 1805 (1982)
- [78] R. Nakagaki, M. Hiramatsu, T. Watanabe, Y. Tanimoto and S. Nagakura, J. Phys. Chem. 89, 3222 (1985)
- [79] D. Bellus, P. Hrdlovic and P. Slama, Collect. Czech. Chem. Commun 33, 2646 (1968)
- [80] D.J. Patel and D.I. Schuster, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5137 (1968)
- [81] J. March, Advanced organic chemistry (McGraw-Hill Kogaskusha, Tokyo, 1977)
- [82] R.A. Anderson, D.T. Dalgleish, D.C. Nonhebel and P.L. Pauson, J. Chem. Research (S), 12-13 (1977); J. Chem. Research (M), 0201-0231 (1977)
- [83] R.H. Schuler, Radiat. Res. 69, 417 (1977)
- [84] G.P. Laroff, R.W. Fessenden and H. Schuler, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9062 (1972)

- [85] H. Paul und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 56, 1575 (1973)
- [86] H. Schuh, Diplomarbeit, Universität Zürich (1975)
- [87] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (John Wiley & Sons, New York, 1976)
- [88] K.W. Egger and A.T. Cooks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1516 (1973)
- [89] H. Paul, *Chem. Phys.* 40, 265 (1979); *ibid.* 43, 249 (1979)
- [90] F.J. Adrian, *J. Chem. Phys.* 57, 5107 (1972)
- [91] C. Herring and M. Flicker, *Phys. Rev.* A134, 362 (1964)
- [92] J.N. Murell and J.J.C. Teixeira-Dias, *Mol. Phys.* 19, 521 (1970)
- [93] F.J.J. de Kanter and R. Kaptein, *J. Amer. Chem. Soc.* 104, 4759 (1982)
- [94] H. Fischer and H. Paul, *Acc. Chem. Res.* 20, 200 (1987)

L E B E N S L A U F

Jean-Karl Vollenweider

von Stadt Zürich

geboren am 4. Juni 1956 in Scherzingen (TG)

verheiratet mit Regula Huber seit Oktober 1986

- 1963-1969 Primarschule in Weinfelden und Wagenhausen
- 1969-1972 Sekundarschule in Eschenz
- 1972-1976 Kantonsschule in Frauenfeld
- 1976 Abschluss mit Maturitäts-Ausweis Typus B
- 1976-1982 Studium der Chemie an der Universität Zürich
- 1982 Diplom in physikalischer Chemie
- 1983-1987 Anstellung als kantonaler Assistent am
phys.-chem. Institut und Dissertation
unter Anleitung von Prof. Dr. H. Fischer

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen
und Praktika an der Universität Zürich bei

Frau Professor Meyer und den Herren Professoren, Dozenten
und Lehrbeauftragten Ammeter, Arndt, Batschelet, Derighetti,
Dreiding, Dubler, Eggli, Eugster, Fischer, Grauer, Guenter,
Hediger, Heinzelmann, Hesse, Kuendig, Lendi, Ludwig, Paul,
Reichart, Oswald, von Philipsborn, Spalinger, Textor,
Viscontini, Wagnière, Waldner.

